# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

**OTTO LINNÉ ERDMANN,**

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

---

**JAHRGANG 1852.**

ZWEITER BAND.

Mit zwei Steindrucktafeln.

---

**LEIPZIG 1852.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

# JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

# CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

SECHS UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

FRESENIUS, FUNKE, GERHARDT, HOPPE, VAN KERCKHOFF, A. U. W. KNOP, LÖWENTHAL, MASCHKE, MICHAELIS, MÜLLER, RANKE, ROGOJSKY, SCHEERER, SCHÖNBEIN, SONNENSCHEIN, ULEX.

Mit zwei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

# Inhalt

des sechs und funfzigsten Bandes

## des Journals für praktische Chemie.

---

## Erstes Heft.


Seite

I. Zur Lehre vom thierischen Stoffumsatz. Von H. Ranke, Dr. med. 1

II. Ueber einen neuen zuckerartigen Stoff in den Vogelbeeren. Von J. Pelouze . . . . . . . . . . . 21

III. Zusammensetzung des krystallisirten halbarsensauren Natrons. Von Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden . . . 30

IV. Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia. Von Prof. Dr. R. Fresenius . . . . . . . . . . . 33

V. Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze. Von Langlois . 36

VI. Notizen.

1. Vulkanische Exhalationen . . . . . . . . . 53
2. Versuche über den Uebergang von Farbstoffen in den Harn 55
3. Xenotime aus der Goldgegend von Georgia . . . 56
4. Bemerkungen in Betreff der Umwandlung des Populins in Salicin. Von Biot . . . . . . . . . . —
5. Analyse des Wassers des todten Meeres und des Jordans. Von Boutron-Charlard und O. Henry . . . 57
6. Einwirkung des Chlorzinks auf die Cellulose. Von Barreswil und Rilliet . . . . . . . . 58
7. Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte . . . . . . . . . . 59
8. Seife mit Stärkezusatz. Von J. J. Pohl . . . . 61
9. Basisch-chromsaures Ammoniak. Von J. J. Pohl . . 63
10. Nachweisungen . . . . . . . . . . 64

## Zweites Heft.

Seite

VII. Ueber die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile der Blutkörperchen. Von Prof. Dr. Lehmann . . 65

VIII. Ueber einige Bestandtheile des Safrans, *Crocus sativus*. Von Bernard Quadrat . . . . . . . . . 68

IX. Notiz über *Richardsonia scabra*. Von Fr. Rochleder und Dr. E. Willigk . . . . . . . . . 72

X. Untersuchung der Königs-Chinarinde. Von Rob. Schwarz 76

XI. Ueber die Wurzel der *Rubia tinctorum*. Von Prof. Rochleder . . . . . . . . . . . . . 85

XII. Notiz über die Kaffeebohnen. Von Prof. Rochleder . 93

XIII. Untersuchung der Blüthenknospen von *Capparis spinosa*. Von Prof. Rochleder und Prof. Hlasiwetz . . 96

XIV. Die Bestandtheile des Runkelrübenfuselöls. Von Dr. Alexander Müller . . . . . . . . . . 103

XV. Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wässer. Von E. Chevandier und Salvétat . . . 109

XVI. Ueber die bei der Raffinerie zurückbleibende Kohle und ihre Anwendung in der Agricultur. Von A. de Romanet . 121

XVII. Notizen.
1. Ueber erregten Sauerstoff . . . . . . . . 124
2. Gasverdichtungs-Versuche . . . . . . . 126
3. Propylamin aus Mutterkron, aus Harn und Leberthran 127
4. Ueber künstliche Darstellung von krystallisirtem wolframsauren Kalk . . . . . . . . . . 128

## Drittes Heft.

XVIII. Ueber das Chondrin und einige seiner Zersetzungsproducte Von Dr. F. Hoppe . . . . . . . . . 129

XIX. Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen der Alkaloide. Von Dr. Hinterberger . . . . . 144

XX. Ueber die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons in der Agricultur. Von Dr. Aug. Völcker . . . 159

XXI. Ueber die Bereitung der Oxalsäure . . . . . . 173

XXII. Notizen.
1. Ueber Verbrennen des Leuchtgases ohne Flamme und den Leidenfrost'schen Versuch . . . . . 178

Seite

2. Bourdin's Harzcomposition als Radirgrund. Von J. Pohl 180
3. Mellithsaure Salze . . . . . . . . . 181
4. Anwendung von Thon in der Papierfabrikation . . 183
5. Die Verbindung von Eisenoxyd mit Kali und Natron . —
6. Bildung von Schwefelsäure . . . . . . . 184
7. Ueber die Constitution der Gerbsäure . . . —
8. Ueber die Verbindungen der Milchsäure mit Aethyloxyd und Basen . . . . . . . . . . . 185
9. Meteoreisen . . . . . . . . . . . —
10. Diopsid und Gelbbleierz als Hüttenproducte . . 186
11. Producte aus der Hippursäure . . . . . . —
12. Verkauf von Cadmium und Molybdän . . . . 188
13. Gewinnung von Tellur . . . . . . . —
14. Neue Iridiumverbindungen . . . . . . . 190

XXIII. Preisaufgabe . . . . . . . . . . . . . —

# Viertes Heft.

XXIV. Ueber Blutkrystallisation. Von Dr. O. Funke . . 193

XXV. Ueber die Schwefelung des Caoutchouk's und über einige Eigenschaften des Schwefels. Von Payen . . 196

XXVI. Ueber eine neue aus dem Piperin abgeleitete Base. Von Aug. Cahours . . . . . . . . . . 203

XXVII. Ueber die Zersetzung der citronensauren Kalkerde in Berührung mit faulendem Käsestoff. Von Henry How 208

XXVIII. Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen . . . . . . . . . . . 210

XXIX. Ueber die galvanische Versilberung. Von E. Thomas und V. Delisse . . . . . . . . . . 221

XXX. Ueber die Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel in der Photographie. Von J. J. Pohl . 226

XXXI. Ueber die Eisenoxyduloxyde und ihre Verbindungen. Von Jules Lefort . . . . . . . . . 230

XXXII. Ueber den Triphylin von Bodenmais. Von Rammelsberg 233

XXXIII. Ueber den verschiedenen relativen Gehalt an Kali und Natron gewisser Proben von Gerste, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren. Von Ch. Daubeny . . . . . . 236

XXXIV. Ueber einige aus dem Terpenthinöl erhaltene Producte. Von J. Chautard . . . . . . . . . 238

Seite

XXXV. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser. Von A. Loir . . . . . . . . . 240

XXXVI. Notizen.

1. Ueber im Glase enthaltene Krystalle . . . . 242
2. Analyse des Gersdorff'schen würfelförmigen Nickels 243
3. Passiver Zustand des Meteoreisens . . . . 244
4. Trennung von Brom und Jod . . . . . . 245
5. Ueber das Vorkommen der Caprin- und Caprylsäure in einigen Fuselölen. Von Th. Rowney . . . 246
6. Ueber die Verbindungen der Baumwolle mit den Alkalien. Von J. H. Gladstone . . . . . 247
7. Ueber Dr. Keller's vorgebliche Darstellung der Metacetonsäure aus Kleie und Leder. Von R. W. Forster . . . . . . . . . . . 248
8. Ueber die Zusammensetzung der Excremente der Fledermäuse. Von L. R. Le Canu . . . . 249
9. Ueber die Phosphorsäure im normalen Menschenharn 251
10. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger arabischen Farben des 15. Jahrhunderts, aus der Alhambra . . . . . . . . . . . 252
11. Magnetisches Schwefeleisen von Gap Mine in der Grafschaft Lancaster (Pennsylvan.) . . . . —
12. Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber . 253
13. Gewinnung des molybdänsauren Ammoniaks . . —
14. Untersuchung eines Antimon-Minerals aus der Provinz Constantine. Von E. Cumenge . . . 254
15. Ueber eine schnelle approximative Bestimmung geringer Mengen von Eisen, mittelst colorimetrischer Probe. Von I. Herapath . . . . . . 255
16. Nachweisungen . . . . . . . . . . 256

Literatur . . . . . . . . . . . . . —

## Fünftes Heft.

XXXVII. Ueber den Einfluss des Kohlenwasserstoffgases auf die Vegetation. Von G. L. Ulex . . . . . . . 257

XXXVIII. Ueber eine merkwürdige Steinart des mittleren Russlands. Von Dr. C. Claus . . . . . . . . . 262

XXXIX. Ueber die oxydirende Wirkung der Osmiumsäure auf organische Körper. Von Alexander Buttlerow, Adjuncten bei der Universität zu Kasan . . . . . 271

XL. Ueber die Darstellung des Kalium. Von J. Mareska und F. Donny . . . . . . . . . . . 283

Seite

XLI. Ueber ein neues Reagens auf Ammoniak und Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben. Von Dr. F. L. Sonnenschein in Berlin . . 302

XLII. Ueber eine neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure. Von H. Rose . . . 306

XLIII. Ueber die Thorerde und die Donarerde . . . . 308

XLIV. Atomgewicht der Talkerde. Von Bahr . . . . 310

XLV. Notizen.

1. Notiz über den Platinmohr und die Aethylquecksilberverbindung von Sobrero und Selmi. Von Dr. W. Knop . . . . . . . . . . . . 312
2. Ueber das goldhaltige Glas . . . . . . —
3. Ueber den Klinochlor aus der Grafschaft Chester (Pa). 313
4. Ueber den Childrenit von Rammelsberg . . 314
5. Der Meteorstein von Lixna von Eichwald . . 315
6. Untersuchung des sogenannten Eisenamianths . . 316
7. Ueber Petalit und Spodumen. Von C. Rammelsberg . . . . . . . . . . . . —
8. Kohlensaures Kupferoxyd-Natron. Von Gentele . 318
9. Krystallisation mittelst beständiger Circulation. Von Payen . . . . . . . . . . . 319
10. Ueber einen Fundort der kohlensauren Strontianerde. Von O. Root . . . . . . . . . 320
11. Ungeheure Beryllkrystalle . . . . . . . . —

Literatur . . . . . . . . . . . . . —

## Sechstes Heft.

LXVI. Ueber die wasserfreien organischen Säuren. Von Charles Gerhardt . . . . . . . . . 321

XLVII. Ueber die Gerbsäuren und eine Classe neuer stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Gerbsäurereihe. Von Ad. Knop und Dr. W. Knop . . . . . . . . . 327

XLVIII. Ueber das Verhalten der nitrirten Zuckerverbindungen zu reducirenden Mitteln. Von Ad. Knop und Dr. W. Knop . . . . . . . . . . . . 334

XLIX. Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure. Von L. Chiozza . . . 339

L. Bismaethyl, ein neues wismuthhaltiges organisches Radical. Von Dr. Breed . . . . . . . . . 341

Seite

LI. Aus einigen im Mai und Juni 1852 der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilungen. Von C. F. Schönbein.
1. Ueber die Natur und den Namen des Ozons . 343
2. Ueber die quantitative Bestimmung des Ozons 349
3. Ueber die mittelbare Bleichkraft des Quecksilbers 353
4. Ueber die mittelbare Bleichkraft des Stibäthyls . 354
5. Ueber den Einfluss einiger Salze auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases . —
6. Ueber Eisenoxydsalze . . . . . . . . 357
7. Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu einigen Jodmetallen . . . . . . . 359

LII. Ueber die Eigenschaften des Schwefels. Von Ch. Sainte-Claire Deville . . . . . . . . . . . —

LIII. Ueber den Dimorphismus und die Umänderungen des Schwefels. Von Ch. Sainte-Claire Deville . . . 363

LIV. Neue Methode Zinnoxyd zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, wollene und baumwollene Zeuge mit Zinnoxyd zu verbinden. Von J. Löwenthal . . . . . . . 366

LV. Ueber die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber. Von Horsford. . . . . . . . . . . 374

LVI. Notizen.
1. Zwei neue Mineralien und eine neue Erde. Von D. Owen . . . . . . . . . . . . 377
2. Zwei neue Mineralien von Monroe (*Grfsch. Orange.*) Von C. U. Shepard . . . . . . . 379
3. Ueber die Einwirkung der Eisensalze auf das Keimen und die Vegetation. Von J. L. Lassaigne . 380
4. Leichte Zersetzung des Ammoniaks. Neue Quelle von reinem Wasserstoff zur Reduction von Metalloxyden. Von Bonet y Bonfill . . . . 382
5. Carrolit, ein neues Kobaltmineral. Von W. L. Faber 383
6. Zinnchlorür gegen Incrustation der Dampfkessel . 384
7. Ueber Blutkrystallisation. Von Dr. A. Funke . —

Literatur . . . . . . . . . . . . . —

## Siebentes und achtes Heft.

Seite

LVII. Versuch einer neuen Interpretation der Turmalin-Analysen. Von C. F. Naumann . . . . . . . . . 385

LVIII. Ueber das Verfahren, das Arsen als Chlorarsen von organischen Substanzen abzuscheiden. Von G. J. van Kerckhoff . . . . . . . . . . . . . 395

LIX. Ueber die Amylonbläschen des Weizenkorns. Von O. Maschke . . . . . . . . . . . . 400

LX. Ueber den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker. Von Michaelis 411

LXI. Versuche zur Begründung des ihm patentirten Verfahrens, anlangend die Beseitigung des Verlustes an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes und die Gewinnung einer reineren Zuckermasse aus demselben. Von Michaelis 435

LXII. Ueber die Nitroweinsäure und eine neue aus derselben entstehende Säure. Von Dessaignes . . . 460

LXIII. I. Ueber die Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle auf das Terpenthinöl und sein Hydrat, auf den Zucker und auf den Alkohol. — II. Darstellung der Aethylbasen mittelst Chlorwasserstoffammoniak. Von Marcellin Berthelot . 463

LXIV. Ueber das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Gift. Von P. Gratiolet und S. Cloez . . . 468

LXV. Ueber die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen. Von C. Becquerel . . . . . . . . . . . 471

LXVI. Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf die Pyrophosphate, Metaphosphate, Cyanüre u. s. w. Von Alvaro Reynoso . . . 477

LXVII. Ueber die Veränderungen der Bronzen, welche zum Beschlagen der Schiffe angewandt werden. Von Bobierre 482

LXVIII. Ueber den Gebrauch des Collodium in der Photographie. Von Bingham . . . . . . . . . . 485

LXIX. Einige Bemerkungen über eine neue Atomgewichts-Bestimmung der Talkerde. Von Th. Scheerer . . . 489

LXX. Ueber einige neue Kobaltverbindungen. Von J. B. Rogojski 491

Seite

LXXI. Notizen.

1. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure . . 505
2. Ueber die Auffindung eines zweiten bei Gütersloh gefundenen Meteorsteins . . . . . . . 506
3. Ueber den Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf die alkalischen Erden . . . . . . . . 508

# I.

# Zur Lehre vom thierischen Stoffumsatz.

Von

*H. Ranke* Dr. med.

Um den chemischen Processen nachzuforschen, welche bei dem Stoffumsatz im lebenden Thierkörper stattfinden, ist es wohl bei dem dermaligen Stand unserer Kenntnisse am passendsten, die Einwirkung des Organismus auf solche wohlerforschte, organische Stoffe zu studiren, welche in der thierischen Oeconomie nicht verwandt werden und in ihren eigenthümlichen Umsetzungsproducten im Harn wieder erscheinen. Die Umsetzungsproducte solcher nicht zu Gewebsbestandtheilen metamorphosirbarer Substanzen gestatten wegen ihrer Beständigkeit meist eine genaue Untersuchung und geben uns so die Möglichkeit an die Hand, auf die Kräfte zurückzuschliessen, welche diese Umsetzungen im Organismus hervorgerufen haben. Erst wenn man hier zu einem Ziele gelangt sein wird, wird man hoffen dürfen, auch auf den Chemismus, welcher dem complicirten Wechsel in Neu- und Rückbildung der verschiedenen dem Thierkörper eigenthümlichen Stoffe vorsteht, einiges Licht werfen zu können.

Wöhler war es bekanntlich, der auf diesem Wege Bahn gebrochen und die Wissenschaft mit einer Fülle neuer höchst wichtiger Thatsachen beschenkt hat. Durch ihn wurde eine Reihe merkwürdiger Oxydationen, die der Thierorganismus auf gewisse Stoffe ausübt, bekannt gemacht, durch welche der Organismus als ein starker Oxydationsapparat characterisirt worden sein würde, hätten nicht die Umsetzungen anderer Stoffe, bei denen man auf Reductionsvorgänge zu schliessen gezwungen war, dieser Ansicht direct widersprochen.

So kam es, dass trotz der genauen Untersuchungen der Neuzeit die Frage nach den chemischen Processen im Thierorganismus eine noch so durchaus unerledigte blieb, dass ganz neuerdings Lehmann in seinem ausgezeichneten Werke geradezu ausspricht: „dass uns die ersten Grundlagen noch fehlen, um die Lehre vom Stoffumsatz im Thierkörper in ein wissenschaftliches Gewand zu kleiden“ *).

Um aber den jetzigen Stand der Frage kurz zu bezeichnen, mag es erlaubt sein, hier die wichtigsten Thatsachen, welche über die Einwirkung des Thierorganismus auf nicht zu Gewebstheilen organisirbare Substanzen bekannt sind, in gedrängter Uebersicht zusammenzustellen.

Neutrale pflanzensaure Salze werden in der thierischen Oeconomie verbrannt wie in Sauerstoff; harnsaure Salze erleiden eine Einwirkung wie von Bleisuperoxyd, Rhodallin wie von erhitztem Natronkalk**). Nach Lehmann***) und Laveran und Millon†) wird das Salicin oxydirt wie von einem Gemisch aus Chromsäure und Schwefelsäure, und nach Wöhler's Entdeckung der Carbolsäure im Castoreum muss der Biberorganismus auf das Salicin einwirken wie eine Destillation mit Aetzkalk. Viele lösliche organische Substanzen werden im Thierkörper so vollkommen oxydirt, dass weder sie selbst, noch eines ihrer Zersetzungsproducte im Harn wieder erscheint.

Während diese Thatsachen auf eine mächtige Oxydationskraft des Organismus hinzudeuten scheinen, weiss man doch auch wiederum, dass Schwefelkalium, wenn es in nicht zu geringer Menge dem Thierkörper zugeführt wird, zum Theil unoxydirt selbst durch das oxygenreiche Blut in den Harn übergeht; dass salicylige Säure nicht zu Salicylsäure oxydirt wird. Neben diesen geringen Oxydationswirkungen finden sich aber sogar auch einige reine Reductionsvorgänge. So werden die Sulfate in den ersten Wegen ihres Sauerstoffs beraubt, und eben

*) Lehmann, Physiol. Chem. Bd. III, S. 211.

**) Wöhler und Frerich's, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 335.

***) Lehmann, Handwörterb. d. Physiol. Bd. 2, S. 15.

†) Laveran et Millon, *Annal. d. chim. et phys. Ser. III, Tome XII, p. 135.*

so finden wir, dass Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und ähnliche Stoffe im Darme desoxydirt werden.

Eichengerbsäure wird in Gallussäure, Brenzgallussäure und huminartige Stoffe umgewandelt. Aus dem Auftreten von Gallussäure unter den Zersetzungsproducten konnte man die Vermuthung entnehmen, dass die Gerbsäure im Organismus neben anderen Einflüssen einem Gährungsact unterliege. Diese Vermuthung muss aber sogleich wieder aufgegeben werden, da es erwiesen ist, dass Amygdalin, welcher Stoff durch Ferment in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt, ohne alle giftige Wirkung von Thieren vertragen wird*).

Aus diesem Ueberblick wird es ersichtlich, warum Wöhler und Frerichs aus ihren Versuchen keinen positiven allgemeinen Schluss auf die chemische Thätigkeit des Organismus gezogen haben. Aus der Summe aller Thatsachen schien in der That nur das Eine als allgemeines Resultat sich zu ergeben, dass im Thierorganismus keine Fermentwirkung stattfände.

Obgleich aber diese bisher gewonnenen Erfahrungen das Bedürfniss nach wissenschaftlicher Erkenntniss der vitalchemischen Processe im Thierkörper wenig befriedigen, so erscheint es doch nicht zweifelhaft, dass alle angegebene Verschiedenheit

*) Die Umwandlung der Benzoësäure und Zimmtsäure in Hippursäure und der Nitrobenzoësäure in Nitrohippursäure hat zu dem Zweck obiger Zusammenstellung nur entfernteren Bezug und blieb deshalb unerwähnt. Doch mag es erlaubt sein hier einiger Versuche Erwähnung zu thun, die ich mit anderen Säuren aus der Benzoësäuregruppe angestellt habe. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass unter den Säuren dieser Gruppe noch eine oder die andere sein möchte, welche sich gleichfalls mit dem Glycocoll paarte wie die Benzoësäure und Zimmtsäure. Leider habe ich nur negative Resultate erhalten. Die Cumarinsäure und Anissäure gehen wie die Cuminsäure unverändert in den Harn über. Von der Cuminsäure hatte diess schon Hoffmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. Bd. p. 342) nachgewiesen und ich gelangte zu demselben Resultat. Die Toluylsäure vermochte ich trotzdem, dass ich mich bei ihrer Darstellung genau an die Vorschrift hielt, nicht in irgend genügender Menge darzustellen; es scheint die Bereitungsmethode dieser Säure noch sehr im Argen zu liegen. Mit der Salicylsäure habe ich zwar keinen directen Versuch gemacht, da ich dieselbe aber nach Salicingenuss wiederholt unverändert im Harn auffand, ist auch ihre Nichtumwandlung wohl ziemlich sicher.

der Einwirkung des Thierorganismus auf Stoffe, welche in das Triebwerk seines Mechanismus geworfen werden, nach gemeinsamen Regeln geschehen müsse; dass die Mittel mit welchen der Organismus in scheinbar „capriciösem Spiel"*) den immerwährenden Wechsel der Substanzen in der Stoffmetamorphose regiert, als allgemein gültigen überall in der Natur herrschenden Gesetzen unterworfene zu erkennen seien. Und es ist zu hoffen, dass, so wie man, um nur Eines anzuführen, schon im Auge den künstlichsten optischen Apparat erkannt hat, durch dessen genaues Studium die Optik zu den glänzendsten Entdeckungen in der Construction künstlicher Sehmittel geführt wurde, auch die Chemie einst im lebenden Thierkörper den kunstvollsten chemischen Apparat bewundern und von ihm lernen werde.

Bei der leider noch so geringen desto mehr aber erweiterbaren Ausdehnung unserer Kenntnisse von den Zersetzungsproducten organischer Körper und besonders den verschiedenen Mitteln diese Zersetzungen hervorzurufen, kann es nicht geleugnet werden, dass die Vermuthung, es werde noch gelingen, den Process künstlich im Laboratorium einzuleiten, der im Stande sei alle geschilderten Wirkungen des Organismus, insofern sie in gleichen Wegen vor sich gegangen sind, hervor zu rufen, wenigstens nicht auf offene Unwahrscheinlichkeiten basirt ist. Wollte man aber versuchen diese Vermuthung auf experimentalem Wege von dem niederen Stande einer nicht erweisbaren Hypothese zu erheben, so wären die Stoffe, deren vom Thierkörper gebildete Umsetzungen man bereits genau kennen gelernt hat, nach allen Richtungen im Laboratorium zu erforschen gewesen, ob man nicht auf dem einen oder andern Wege einen Process auffände, welcher auf Harnsäure einwirke wie Bleisuperoxyd und auf organischsaure Salze wie eine Verbrennung in Sauerstoff und zugleich das Amygdalin zersetze, so dass keine giftige Substanz daraus gebildet werde etc. etc. Diesen Weg hätte man sogleich einschlagen können, hätten die bis jetzt gewonnenen Thatsachen nur einigermassen einen Fingerzeig über die Richtung gegeben, die bei den anzustellenden Experimenten einzuhalten sei. Da aber dieser Fingerzeig noch durchaus

*) Millon, a. a. o. p. 141.

mangelte, so war es vor Allem nothwendig, die Wirkung des Organismus aufs Neue so genau und exact als möglich und an so wohlerforschten Substanzen als möglich zu studiren.

Da nun der Befund von Lehmann, Laveran und Millon, dass der Organismus aus Salicin salicylige Säure bilde in neuester Zeit durch Städeler*) in Frage gestellt waren, und gerade das Salicin in Beziehung auf Constitution und Umsetzungen einer der wohlerforschesten Körper der organischen Chemie sein möchte, während es zugleich, ausserordentlich wandelbar, durch verschiedene Agentien in die verschiedensten Körper zersetzt wird, so schien die Erwartung gerechtfertigt, dass durch ein genaues Studium seiner im Organismus gebildeten Umsetzungsproducte ein exacter Schluss auf die vom Organismus ausgeübte chemische Thätigkeit sich ergeben würde.

Es wurden desshalb mit diesem Körper zwei Untersuchungen angestellt; die erste mit einem Material von 3 Unzen, die zweite mit 7 Unzen Salicin.

Weil diese Versuche mit Salicin die Basis aller folgenden Versuche und Schlüsse geworden sind, mag es gestattet sein, etwas genauer in ihr Detail einzugehen. Vorher aber ist noch zu erwähnen, dass ich, weil es mir wünschenswerth schien, die Frage sogleich mit der Physiologie des menschlichen Organismus in Verhältniss zu setzen, diese Versuche an mir selbst angestellt habe.

*Umwandlung des Salicins im Organismus.*

Die erste Portion von etwa 3 Unzen Salicin wurde innerhalb 3 Tagen genommen. Die Wirkungen so grosser Dosen auf das Allgemeinbefinden bestanden in einiger Müdigkeit, Flimmern in den Augen, Ohrenklingen. Der frischgelassene Harn reagirte ziemlich stark sauer. Eine Spur violetter Färbung wurde noch im ätherischen Extract des Harns, der 68 Stunden nach der letzten Dose gelassen war, durch Eisenchlorid hervorgerufen. Der gesammelte Harn wurde abgedampft, der Rückstand mit Alkohol von 0,82 spec. Gew. ausgezogen und der Verdunstungsrückstand dieses Extracts mit Aether, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, geschüttelt. In dem auf

*) G. Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 36.

diese Weise bereiteten ätherischen Extract fand sich eine krystallinische Säure, die sich als Salicylsäure erwies und ein öliger Körper, dessen Geruch und übrige Reactionen mit den Eigenschaften des Salicylwasserstoffs übereinstimmten. Carbolsäure konnte durchaus nicht nachgewiesen werden, so dass also in diesem Falle die Vermuthung Städeler's, es werde im Organismus nicht salicylige Säure sondern Carbolsäure aus dem Salicin gebildet, sich nicht zu bestätigen schien; vielmehr waren dieselben Körper aufgefunden worden, die auch schon Laveran und Millon erhalten hatten.

Trotz dieser Uebereinstimmung mit den Resultaten von Lehmann, Laveran und Millon war aber noch gar Manches unklar. Es schien daher nothwendig, den Versuch nochmals mit einem grösseren Material zu controliren, und ich nahm innerhalb 3 Wochen noch 7 Unzen Salicin.

Diessmal gab der frischgelassene Harn schon ohne alle Vorbereitung mit Eisenchlorid eine violette Färbung, Zucker konnte darin nicht nachgewiesen werden, wohl aber unzersetztes Salicin. Der Harn wurde täglich so schnell als möglich eingedampft und dann wie oben weiter behandelt.

In dem vom Aether ungelösten Rückstande fand sich viel unzersetztes Salicin, kein Zucker.

Da bei dem ersten Versuche die Scheidung des Salicylwasserstoffs von der Salicylsäure nur sehr unvollkommen (durch Lösung des Aetherrückstandes in Wasser und Schütteln dieser wässerigen Lösung mit Aether) gelungen war, wurde diessmal als Trennungsmittel die Destillation versucht, die, wie aus ihrem Referat hervorgeht, auch Laveran und Millon angewandt hatten.

Die Destillation wurde auf dem Wasserbade eingeleitet. Nach einiger Zeit glaubte ich im Destillat schwache Spuren von Creosotgeruch zu bemerken, dessen Auftreten natürlich sehr überraschte. Um zu vollkommener Ueberzeugung zu gelangen wurde das Wasserbad entfernt und die Destillation im Oelbade zwischen 125 und 130 fortgesetzt. Der Creosotgeruch steigerte sich hierauf zur entschiedensten Deutlichkeit. Während aber ölige Flüssigkeit überdestillirte, sublimirten innerhalb der Retorte an die oberen Wandungen derselben glänzende, rhombische Schüppchen in ziemlicher Menge. Das Thermometer des Oel-

bads stand auf 130. Als sich die Temperatur aber bis gegen 150 erhöhte, schmolzen die meisten der an den Wänden zusammengehäuften Schuppen an ihrer Basis und fielen wieder in den siedenden Retortenrückstand zurück, aus welchem sie nicht mehr zur Sublimation zu bringen waren. Es wurden daher die noch übriggebliebenen Schuppen aus der Retorte genommen, und die Destillation dann fortgesetzt, bis kein Oel mehr überging.

Nach beendigter Destillation waren nun drei getrennte Producte vorhanden: 1. die sublimirten Schuppen, 2. der Retortenrückstand, 3. das ölige Destillat.

1. Die sublimirten Schuppen.

Es waren rhombische, zum Theil 1''' lange Tafeln von perlmutterähnlichem Glanze, fettig anzufühlen, mit Eisenchlorid sich bläuend, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Mit Salpetersäure gekocht lieferten sie Salicylwasserstoff und Pikrinsäure. Bei 100 schmolzen sie, gegen 80 waren sie wieder krystallinisch. Sie bestanden also offenbar aus Saligenin.

2. Der Retortenrückstand.

Nachdem sich das Sublimat als Saligenin erwiesen hatte, musste im Retortenrückstand neben Salicylsäure besonders Saliretin vermuthet werden, in welchen Stoff das Saligenin so leicht bei höherer Temperatur übergeführt wird.

Die ganze Menge des Rückstandes betrug ungefähr eine halbe Unze. Gegen Ende der Destillation hatte sich derselbe noch als eine dicke braune Flüssigkeit dargestellt, die kleinblasig siedete. Beim Erkalten war er erstarrt in eine amorphe, glänzende, harte Masse von muschligem Bruch. Da die Salicylsäure besser auf anderem Wege gewonnen werden konnte, wurde sie hier gänzlich ausser Acht gelassen und vornehmlich auf das Saliretin Rücksicht genommen. Die ganze Masse wurde in Kali gelöst und durch Schwefelsäure gefällt. Mit dem ausgewaschenen Niederschlag, der aber noch stark gebräunt war, wurden die Reactionen vorgenommen. Er war in Wasser und Ammoniak unlöslich, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, leicht löslich in Kali, Alkohol und Aether und in concentrirter Essigsäure.

Aus der Lösung in Kali wurde er durch Säure als Gallerte gefällt, aus seinen Lösungen in Schwefelsäure und Essigsäure durch Wasser. Es ist hierdurch das Saliretin als Umwandlungsproduct des Saligenins eben so deutlich nachgewiesen, als das letztere. Und es ist nun auch klar, warum die in den Retortenrückstand zurückgefallenen Schuppen nicht mehr zur Sublimation zu bringen waren, da der Retortenrückstand eine Temperatur von 150 hatte, und bei dieser Temperatur das Saligenin sich unter Ausscheidung von 2 At. Wasser in Saliretin umwandelt.

3. Das Destillat.

Die ersten Portionen des Destillats waren von neutraler Reaction, die letzten sauer. Die verschiedenen Destillate wurden zusammengegossen und durch wiederholte Destillation gereinigt. Auch jetzt wieder waren die ersten Portionen des Destillates neutral, die letzten sauer.*) Diejenige Portion, welche die reinste schien, war ein schwach braun gefärbtes ölartiges Liquidum und zeigte nachstehende Eigenschaften: Reaction auf Lakmus neutral; Siedepunkt = 182; spec. Gew. = 1,059; Geruch creosotartig; Geschmack brennend scharf und ätzend, die Haut angreifend; von Salpetersäure wurde es sehr heftig angegriffen unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffoxyd; concentrirte Schwefelsäure röthete es in der Kälte; Jod löste sich leicht darin auf ohne Explosion, selbst bei Anwendung von Wärme; durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kali bildete sich daraus Chloranil. Die wässrige Lösung wurde von Eisenchlorid gebläut. Auf Thiere wirkte es ausserordentlich giftig; ein Kaninchen, dem 10 Tropfen beigebracht wurden, starb unter heftigen Zuckungen nach 3 Minuten; das Oel bestand aus Carbolsäure.**)

---

*) Die saure Reaction der letzten Destillate mag wohl daher gekommen sein, dass in denselben sich viel Salicylwasserstoff vorfand, der einen um einige Grade höheren Siedepunkt hat, als die Carbolsäure.

**) Dass die früher viel angewandte, in neuester Zeit aber als schlecht erwiesene Reaction auf Carbolsäure mittels eines in Salzsäure getauchten Fichtenspahns sehr leicht zu Täuschungen führen könne, davon hatte auch ich mich zu überzeugen Gelegenheit. Ich nahm aus einem und demselben Stück Fichtenholz 3 Spähne, tauchte sie alle 3 in Salzsäure und brachte dann auf den einen einige Tropfen des zu untersuchenden Oels, auf den zweiten einige Tropfen reiner Carbolsäure, während der

Es war somit durch den Versuch der Destillation gelungen, zwei Stoffe, Saligenin und Carbolsäure, aufzufinden. die bei dem ersten Versuch entweder übersehen wurden, oder die vielleicht bei der Destillation erst künstlich entstanden waren. Dass das Saliretin jedenfalls erst bei der Destillation sich aus dem Saligenin gebildet hatte, mag sogleich hier erwähnt sein.

Es stand nun noch eine, freilich nur ziemlich geringe, Quantität frischen ätherischen Extractes zu Gebot, in welchem bei Vermeidung der Destillation dieselben Stoffe nachgewiesen werden mussten.

Diese letzten Portionen des ätherischen Extracts zeigten viel grössere Neigung zur Krystallisation, als die ersten, welche zur Destillation verwandt worden waren. Der Verdunstungsrückstand bestand zuletzt aus kleinen schuppenförmigen Kryställchen, langen wohl ausgebildeten Nadeln und einem rothbraunen Oel. Der ganze Rückstand hatte einen intensiven Geruch nach Salicylwasserstoff.

Die schuppenförmigen Krystalle waren zuerst auskrystallisirt, färbten sich mit Eisenchlorid schön blau und schmolzen bei 100, bestanden also aus Saligenin. Die langen prachtvoll ausgebildeten Prismen erwiesen sich zur Evidenz als (freie) Salicylsäure und ebenso das Oel als Salicylwasserstoff. Saliretin war nicht vorhanden. Wenn aber die Carbolsäure, welche ich durch Destillation erhalten hatte, nicht bloss ein durch diese Operation herbeigeführtes Zersetzungsproduct war, so musste auch diese noch aufgefunden werden. Durch den Geruch war sie nicht zu erkennen, da entschieden der des Salicylwasserstoffs vorwog. Bei Vermeidung der Destillation schien nun die Carbolsäure fast allein auf physiologischem Wege diagnosticirt werden zu können, dadurch, dass ich die ganze Menge des Oels einem Hunde eingab, und beobachtete, ob giftige Zufälle einträten. Aber ich glaubte, dass ich bei einer Temperatur von 110 vor Zersetzung sicher sein dürfe und versuchte deshalb eine Trennung nochmals durch Destillation, bei der die Temperatur nicht über 110 stieg. Zuerst zeigte das Destillat noch den Geruch des Salicyl-

---

dritte bloss mit Salzsäure benetzt blieb. Nach 24 Stunden war der bloss mit Salzsäure benetzte Spahn von allen dreien am schönsten blau gefärbt.

wasserstoffs, der aber bald durch einen halb an Fermentole, halb an Creesot erinnernden Geruch verdrängt wurde. Nach beendigter Operation hatte dieser Geruch auch innerhalb der Retorte den des Salicylwasserstoffs vollkommen verdrängt, während doch im Gegentheil der Geruch des Salicylwasserstoffs innerhalb der Retorte hätte reiner werden müssen, wenn die Carbolsäure nur wegen ihres etwas niederern Siedepunktes eher übergegangen gewesen wäre.

Um aber auch den Versuch mit dem Hunde nicht zu unterlassen, nahm ich noch eine Drachme Salicin, sammelte den Harn und gab die wässrige Lösung des alkoholischen Extracts einem einjährigen kleinen Hund. Derselbe blieb auf diese Gabe vollkommen gesund.

Es scheint daher aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass in dem menschlichen Organismus Carbolsäure aus dem Salicin sich *nicht* bildet. Es ist allerdings in hohem Grade auffallend, dass schon bei 110 eine Zersetzung des Saligenins in Carbolsäure statt finden soll und es wäre immer noch möglich, dass eine geringe Spur Carbolsäure dennoch präformirt im Harn vorkomme: jedenfalls aber waren die Hauptmengen, die bei diesen Versuchen erhalten wurden, ein künstliches Zersetzungsproduct, welches durch Mitwirkung extractiver Harnmaterien schon bei so niederer Temperatur gebildet wird.

War nun die Carbolsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit nur als ein künstliches Zersetzungsproduct zu betrachten, so musste auch von dem Saligenin erst noch bestimmter erwiesen werden, dass es präformirt im Harn vorkomme.

Dadurch, dass das Saligenin auch bei Vermeidung des Erhitzens im Verdunstungsrückstande des ätherischen Extracts neben Salicylsäure und Salicylwasserstoff gefunden worden war, war erwiesen, dass es nicht erst in der Retorte sich gebildet hatte; es konnte aber auch vermuthet werden, dass es beim Abdampfen des Harns aus unzersetztem Salicin entstanden war, so wie es vom Harnstoff bekannt ist, dass sich derselbe schon bei 100 theilweise zersetzt.

Gegen diese Vermuthung sprach allerdings sogleich der Mangel allen Zuckers im alkoholischen Extract; es schien aber doch nicht unnöthig, einen directen Versuch in dieser Hinsicht anzustellen. Es wurde daher eine halbe Unze 4 Tage lang mit

Harn abgedampft und der alkoholische Rückstand untersucht. Derselbe gab mit Eisenchlorid keine Spur blauer oder violetter Farbe. Mit diesem Versuche ist zugleich bewiesen, dass auch die beiden andern Zersetzungsproducte des Salicins präformirt im Harn vorkommen müssen.

Die Resultate dieser Untersuchung bestehen also in Folgendem:

1. Das Salicin wird im menschlichen Organismus, wenn es in grossen Dosen gegeben wird, nur theilweise zersetzt, ein Theil geht unverändert wieder mit dem Harn ab.
2. Es erscheint nach Salicingenuss im Harn kein Zucker.
3. Die Zersetzungsproducte des Salicins, welche in den Harn übergehen, sind dreierlei, nämlich Saligenin*), Salicylwasserstoff und Salicylsäure.
4. Ob vom menschlichen Organismus aus Salicin auch Carbolsäure gebildet wird, wie diess im Biberorganismus geschieht, scheint zweifelhaft, oder kann wenigstens nicht mit Gewissheit entschieden werden.

---

Es fragte sich nun, ob in diesen Resultaten der vermisste Fingerzeig zur Anstellung neuer Versuche in der oben bezeichneten Hinsicht gegeben sei.

Die Umsetzungsproducte des Salicins scheinen zwei heterogenen Vorgängen ihre Entstehung zu verdanken; bei der Bildung des Saligenins musste offenbar ein Fermentationsprocess gewirkt haben, während die salicylige und Salicylsäure auf verschieden

---

*) Nachdem ich in der zweiten Untersuchung das Salicin mit Bestimmtheit nachgewiesen hatte, ersah ich mit Freude aus einer Bemerkung meines Diariums, dass ich diesen Stoff auch schon während der ersten Untersuchung unter den Händen hatte, ihn aber verkannte. Ich hatte einen Theil der wässrigen Lösung des ätherischen Extracts mit neutralem essigsauren Bleioxyd zersetzt, um die Salicylsäure daraus zu entfernen, und den Niederschlag abfiltrirt. Aus dem eingeengten Filtrat setzte sich noch ein Bleisalz ab, das durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung hinterliess einen blättrig krystallinischen Körper, der mit Eisenchlorid sich blau färbte, der aber wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht wurde.

hochgradige Oxydationsprocesse, die auf das Saligenin*) einwirkten, schliessen liessen.

Da Lehmann in neuester Zeit gefunden hat, dass nach Injection von Salicinlösung in die *vena jugularis* von Kaninchen die Zersetzungsproducte des Salicins als Salicylwasserstoff etc. im Harn erscheinen, ist es wahrscheinlich, dass der ganze Process der Salicinumwandlung in der Blutbahn vor sich gehe, und es ist, wenn man nicht in dem einen Winkel des Kreislaufs eine Fermentation, in dem andern eine Oxydation annehmen will, zu vermuthen, dass Saligenin, Salicylwasserstoff und Salicylsäure in Einem Process gebildet werden. Welcher Process giebt aber zugleich Gährungs- und Oxydationsproducte?

Die schönen Untersuchungen von Buchner „über einige neue Gährungs- und Verwesungserscheinungen"**) versprachen erwünschte Aufklärung zu bieten.

Buchner hatte gefunden, dass die Zersetzung des Taurins in schweflige Säure, Aldehyd oder dessen Elemente und Ammoniak, wie dieselbe von Redtenbacher durch Behandlung mit schmelzendem Alkali hervorgebracht wurde, auch durch Gährung in Gegenwart einer alkalischen Basis zu erreichen sei. Nur gelang es Anfangs nicht, die Essigsäure, in die das Aldehyd sich umgewandelt haben musste, in entsprechender Menge unter den Gährungsproducten aufzufinden. Diess Verhältniss klärte sich aber bald dadurch auf, dass Buchner fand, essigsaure und andere pflanzensaure Salze werden im genannten Gährungsprocess in ihre entsprechenden Carbonate übergeführt; essigsaures und oxalsaures Alkali unmittelbar, während der Umwandlung des citronen-weinstein- und bernsteinsauren Salzes erst die Bildung einfacherer Säuren vorausgeht.

Hier finden sich also Fermentation und Oxydation als Glieder eines und desselben fortlaufenden Processes vereint, und geben so die Producte einer „Gährungsverwesung". Schon Buchner

---

*) Da W. und Fr. gefunden haben, dass nach dem Genuss von salicyliger Säure keine Salicylsäure im Harn erscheint, so scheint die Bildung der letzteren directer Umwandlung des Saligenins zugeschrieben werden zu müssen.

**) Buchner. Münchner gelehrte Anzeigen. Febr. 1851, Nr. 19 und d. Journ. LII, 473.

hatte ausgesprochen, dass die Umwandlung der pflanzensauren Salze in kohlensaure, wie er sie durch den Gährungsprocess hervorgerufen hatte, an das Verhalten der pflanzensauren Salze im Thierorganismus erinnere. Die Umwandlung des Salicins im Organismus schien auf denselben Process hinzudeuten.

So war der Weg zu neuen Experimenten gegeben. Es musste versucht werden, Salicin, Harnsäure, Rhodallin,*) Gerbsäure, Amygdalin in Gegenwart einer alkalischen Basis zu versetzen, ob die entstehenden Umsetzungsproducte dieser Stoffe Uebereinstimmung mit den im Organismus gebildeten zeigten.

Da diesen Versuchen aber der Zeit nach erst ein anderer vorausging, mag dieser auch hier nun vorher erwähnt sein.

### *Verhalten des Indigo im Organismus.*

Der Indigo wird bekanntlich durch einen Gährungsact nur in Gegenwart von Alkalien in sein lösliches Chromogen übergeführt, während er ausser als Chromogen nur in concentrirter Schwefelsäure löslich ist. Konnte daher bewiesen werden, dass Indigo in den Harn übergehe, so war es nur denkbar, dass er im Darmcanal in Chromogen übergeführt und dadurch resorptionsfähig geworden sei, woraus man dann weiter mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das wirkliche Bestehen eines durch Alkalien modificirten Gährungsprocesses im Organismus schliessen konnte. Freilich war es nicht mit Bestimmtheit zu erwarten, dass der Versuch mit Indigo ein entscheidendes Resultat geben werde, da Lehmann die schon erwähnte Erfahrung gemacht hat, dass Salicin, auch wenn man es ins Blut injicirt, als Salicylwasserstoff etc. im Harn erscheint, und es wohl denkbar war, dass der ganze Umwandlungsprocess sich allein auf die Blutbahn beschränke.

Dass Indigo aber wirklich in den Harn übergehe, dafür sprachen schon einige ältere Beobachtungen**), und ich wurde eigentlich erst durch diese aufmerksam gemacht.

*) Leider musste der Versuch mit Rhodallin wegen Mangel an Material bis jetzt noch unterlassen werden.

**) Pereira's Heilmittellehre, bearbeitet von R. Buchheim. II. Bd. S. 651. Roth. *Diss. inaug. de Indico 1834. Berol. u. Brit. and foreign. med. rev. Vol. II. p. 244.*

Es wurden 6 Grm. Indigo mit Syrup zusammengerührt und so in zwei Dosen innerhalb 3 Stunden genommen.

Der einige Stunden nach dem Nehmen der letzten Dose gelassene Harn zeigte noch sehr wenig Abweichendes in der Farbe, wohl aber der nach 12 Stunden, und am stärksten der nach 18—24 Stunden gelassene. Die Farbe war nun ein schmuzziges Grünlichviolett. Unter dem Microscop waren schon jetzt, wenn auch sehr selten, einzelne blauschwarze Moleküle nachzuweisen. Der gesammelte Harn wurde in einem weiten Becherglase an der freien Luft stehen gelassen.

Nach einigen Tagen hatte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein schmaler blauer Ring an den Gefässwandungen abgesetzt; nach 4 Wochen, innerhalb welcher eine mässige Verdunstung stattgefunden hatte, war dieser blaue Ring über dem Niveau der verdunstenden Flüssigkeit zu einer Breite von 3—4 Linien angewachsen. Das Indigblau konnte nun auch mittelst chemischer Reagentien nachgewiesen werden; unter dem Microscop zeigte es sich theils in freiabgelagerten grösseren Massen, theils hatte es sich auf den Tripelphosphatkrystallen an allen Ecken, Kanten, oft auch auf den Flächen in sehr kleinen Molekülen niedergeschlagen, so dass nun viele dieser Krystalle über und über schön blau gefärbt waren.

Diese Abscheidung des Indigblau war offenbar erst unter Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre allmählich erfolgt, so dass angenommen werden musste, es sei dasselbe als Chromogen von den Nieren ausgeschieden worden. Die Farbe des frischgelassenen Harns mag daraus zu erklären sein, dass in der schwach sauer reagirenden Flüssigkeit geringe Spuren Chromogen schon innerhalb der Blase sich wieder oxydirt hatten; zum grösseren Theil aber rührte wohl dieselbe von mit übergegangenem Indigbraun her. Was den Ort der Umwandlung

---

*) Nachdem ich eben den Indigo mit voller Gewissheit nachgewiesen hatte, kam mir eine Arbeit von V. Kletzinsky. Wien med. Wochenschr. 34, 1851 zu Gesicht, bei welcher gerade die entgegengesetzten Resultate erhalten wurden. Kletzinsky sagt, dass Indigo in keiner Anwendungsweise in den Harn übergehe, nur der schwefelsaure Indig schiene in das Blut aufgenommen zu werden. Diesem Satze kann ich nur ganz einfach den meinigen gegenübersetzen, dass Indigo in den Harn übergeht.

anbetrifft, so scheint aus dem Umstande, dass der Urin erst nach etwa 18 Stunden eine intensivere Farbenänderung zeigte, hervorzugehen, dass derselbe in den tieferen Theilen des Darmcanals gelegen ist; ein Verhältniss, das mit dem Umstande übereinstimmt, dass nur die unteren Partieen des Darmrohrs alkalische Reaction zeigen. Nachdem so durch den Beweis, dass der Indigo in den Harn übergeht, der aufgestellten Vermuthung eine neue Stütze gegeben schien, wurden mit um so gespannterer Erwartung die Gährungsversuche eingeleitet.

Diese Versuche wurden sämmtlich unter gleichen Verhältnissen angestellt, das heisst, der in Gährung zu versetzende Körper wurde in vielem Wasser möglichst gelöst, der Flüssigkeit eine hinreichende Menge doppeltkohlensaures Natron zugesetzt, und das Ganze unter offenem Luftzutritt bei einer fast vollkommen constanten Temperatur von 17° durch Bierhefe in Gährung versetzt. Mit nachstehender Beschreibung der einzelnen Versuche soll aber durchaus nicht das chemische Detail des Processes in genügender Vollständigkeit gegeben sein; im Gegentheil bin ich mir allenthalben der grössten Lücken bewusst. Vom rein physiologischen Standpunkte ausgehend, lag es mir aber einstweilen nur daran, festzustellen, ob die gesuchte Analogie zwischen den Wirkungen des lebenden Thierorganismus und denen eines durch Alkalien modificirten Gährungsactes wirklich bestände; es wurde daher unter den Gährungsproducten vornehmlich bloss auf diejenigen Stoffe Rücksicht genommen, von denen es bekannt ist, dass sie im Thierkörper gebildet werden.

### *Gährungsversuch mit Salicin.*

Eine Unze Salicin war in Wasser gelöst, mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt und durch Bierhefe in Gährung gebracht worden. Nach einigen Tagen begann die Zersetzung, nach drei Wochen war kein Salicin in der Flüssigkeit mehr nachzuweisen. Es entwickelte sich ein aromatischer Geruch; mit Eisenchlorid gab die Lösung eine blaue Farbe. In vier Wochen wurde die Farbe, welche auf Zusatz von Eisenchlorid entstand, etwas mehr violett, während auf Zusatz von etwas Säure sich intensiver Salicylwasserstoffgeruch entwickelte. Nach sechs Wochen wurden die entstandenen Gährungsproducte genauer untersucht und ge-

funden, dass Saligenin und Salicylwasserstoff aus dem Salicin sich gebildet hatten; es gelang aber nicht, Salicylsäure daneben nachzuweisen.

### *Gährungsversuch mit Harnsäure.*

Dass die Harnsäure ein gährungsfähiger Körper sei, konnte man seit langer Zeit annehmen, da man wusste, dass die zuerst bei der sauren Harngährung ausgeschiedenen Harnsäurekrystalle bei Eintritt der alkalischen Gährung allmählich wieder verschwinden. Zum Versuch wurden 3 Grammen harnsaures Natron angewandt. Nach drei Wochen war noch keine Spur von Zersetzung zu bemerken; da die Temperatur von 17° etwas zu niedrig schien, wurde nun die Flüssigkeit einer constanten Wärme von 32° in der Brütmaschine ausgesetzt und fleissig umgerührt. Schon nach einigen Tagen trat hierauf deutlich Zersetzung ein und es gelang bald, in der Flüssigkeit Oxalsäure *) und Harnstoff aufzufinden, während sich kohlensaures Ammoniak in reichlicher Menge verflüchtigte.

### *Gährungsversuch mit Gerbsäure.*

Die Gerbsäure verwandelte sich unter den gleichen Bedingungen wie das Salicin in kurzer Zeit in Gallussäure und huminartige Stoffe. Obgleich aber zuletzt acht Tage hindurch, wie bei der Harnsäure, eine Temperatur von 32° angewandt worden war, konnte doch Brenzgallussäure unter den Zersetzungsproducten nicht aufgefunden werden.

### *Gährungsversuch mit Amygdalin.*

Der Versuch mit Amygdalin bot besonderes Interesse dar. Auf den Mangel von Blausäuresymptomen nach Amygdalingenuss hatten Wöhler und Frerichs ihren Schluss gegründet, dass im Thierorganismus keine Substanz sein könne, die wie ein Ferment wirke; und dennoch schien aus den Zersetzungsproduc-

---

*) Lehmann macht (physiol. Chem. Bd. II. S. 404) darauf aufmerksam, dass in der Harngährung oxalsaurer Kalk gebildet zu werden scheine; wahrscheinlich hängt dabei das Auftreten von Oxalsäure mit Zersetzung von Harnsäure zusammen; überhaupt dürfte vielleicht die oben geschilderte Zersetzung der Harnsäure für die ganze Theorie der Harngährung noch wichtig werden.

ten des Salicins und dem Uebergang des Indigs in den Harn hervorzugehen, dass eine freilich durch Alkalien sehr modificirte Fermentwirkung im Organismus stattfände. Der Versuch mit Amygdalin musste entscheiden, ob diese Hypothese richtig sein könne; dieselbe musste nothwendig fallen, wenn in dem durch Ferment und doppeltkohlensaures Natron bedingten Processe, wie bei einfacher Einwirkung des Emulsins, Blausäure unter den Zersetzungsproducten des Amygdalins nachgewiesen werden konnte.

Nach einigen Tagen entwickelte sich in der Gährungsflüssigkeit blausäureartiger Geruch, ohne dass jedoch eine Spur dieser Säure durch die sonst am meisten gepriesenen Reagentien nachzuweisen gewesen wäre; der Geruch musste daher gebildetem Bittermandelöl zugeschrieben werden. Nach 14 Tagen, innerhalb welcher täglich vergebens auf Blausäure untersucht wurde, war der Geruch nach Bittermandelöl grösstentheils wieder verschwunden, während jetzt grosse Mengen von Ameisensäure nachzuweisen waren. Nach drei Wochen konnte der Process als beendet angesehen werden, da alles Amygdalin zersetzt war. Als Zersetzungsproducte fanden sich nun Ameisensäure, Ammoniak und ein in Alkohol und Aether löslicher krystallinischer Körper; keine Spur von Blausäure.

So schien dieser Gährungsversuch der Annahme, dass dennoch im Organismus eine Fermentwirkung stattfände, wenigstens durchaus nicht zu widersprechen; aber es konnte die Hypothese möglicherweise ihre beste Unterstützung finden, wenn es jetzt gelang, nachzuweisen, dass auch im lebenden Thierkörper, wie diess auf künstlichem Wege geschehen war, Ameisensäure als Zersetzungsproduct des Amygdalins sich bilde.

### *Umwandlung des Amygdalins im Organismus.*

Einem Kaninchen wurden 5 Grm. Amygdalin mit etwas Milch in den Magen gespritzt. Diese grosse Quantität wurde desshalb angewandt, weil zu erwarten war, dass, wenn wirklich im Organismus Ameisensäure sich bilde, diese oxydable Säure auch sehr schnell wieder in Kohlensäure übergeführt werden würde, was durch eine grosse Dose Amygdalin sich vermeiden zu lassen schien.

Der nach dieser Dose gelassene Harn reagirte sehr schwach aber deutlich sauer und es liessen sich darin aufs Bestimmteste grosse Mengen von Ameisensäure nachweisen.

---

Wenn wir nun die ganze Reihe dieser Versuche überblikken, so scheint daraus eine auffallende Uebereinstimmung zwischen den Wirkungen eines Fermentes in Gegenwart alkalischer Basen und den Wirkungen des thierischen Organismus hervorzugehen.

Es fragt sich aber, ob diese Uebereinstimmung uns dazu berechtigt, den im Laboratorium eingeleiteten Vorgang als einen im Thierorganismus wirklich bestehenden anzusprechen; ob dieser Process, welcher aus Harnsäure neben Anderem Oxalsäure und Harnstoff, aus Salicin Saligenin und Salicylwasserstoff entstehen lässt, welcher neutrale pflanzensaure Salze in kohlensaure oxydirt, Indigo in Indigochromogen überführt, Amygdalin so zersetzt, dass keine Blausäure sondern Ameisensäure und Ammoniak gebildet wird, ob dieser Process jenen vitalen Vorgängen zu Grunde liegen kann, durch welche im thierischen Organismus mit den gleichen Stoffen dieselben Umwandlungen hervorgebracht werden.

Betrachten wir zuerst das, was gegen die *Möglichkeit*, dass die mit einander verglichenen Processe in und ausserhalb des Organismus identisch seien, zu sprechen scheint.

Der Organismus bildet aus Salicin neben Saligenin und Salicylwasserstoff auch Salicylsäure, und aus Gerbsäure neben Gallussäure und Huminstoffen Brenzgallussäure; unter den Gährungsproducten des Salicins wurde aber weder Salicylsäure, noch unter denen der Gerbsäure Brenzgallussäure aufgefunden.

Diese Thatsachen scheinen jedoch jene Möglichkeit (und um diese allein handelt es sich hier) nicht umstossen zu können. Es scheint ein hinreichender Grund für den Unterschied der Zersetzungsproducte in dem Umstand geboten zu sein, dass in dem künstlich eingeleiteten Vorgang nur ein Fäulnissprocess (Liebig) stattfindet, bei welchem der Sauerstoffzutritt mindestens sehr gering ist, während im Blute gewissermassen verdichteter Sauerstoff auf die Stoffe einwirkt, so dass also die Entstehung höherer Oxydationsstufen hieraus erklärt werden dürfte.

Einen anderen Einwurf könnte man aus der verschiedenen Zeitdauer ableiten, innerhalb welcher die beiden Processe ablaufen. Der Organismus bringt im Blute nach wenigen Stunden die Umsetzungen hervor, welche der künstlich eingeleitete Process erst nach Wochen zu liefern im Stande ist. Es lassen sich aber eine Menge Gründe anführen, welche trotz dem Bestehen desselben Processes so grosse Zeitunterschiede in dem Eintreten der Wirkungen bedingen können. Die höhere Temperatur des Blutes, die immerwährende Bewegung und besonders der in den Capillaren hervorgebrachte innigste Contact der auf einander wirkenden Moleküle genügen, wie es scheint, zu einer unerkünstelten Erklärung, warum der Process, wenn er im Organismus stattfindet, so viel schneller zum Ziele führen könne.

Für die Möglichkeit aber, dass beide Processe identisch seien, scheinen sich mehrere Thatsachen anführen zu lassen.

Wir haben im Auge zu behalten, dass wir angewiesen sind, den bezeichneten Vorgang in zwei verschiedenen Wegen des thierischen Organismus zu vermuthen, im Blute und in gewissen Theilen des Darmcanals.

Die tieferen Theile des Darmcanals bieten nun, so scheint es, alle Bedingungen zur Entstehung eines Processes, der durch die Zersetzung organischer Materie und die Gegenwart von Alkalien eingeleitet wird. Eben so wenig kann *a priori* der Gedanke befremden, dass auch in der Blutbahn ein ähnlicher Vorgang stattfindet. Wenn man früher sich dahin aussprach, dass der Organismus in dem einen Fall wie Bleisuperoxyd wirke, in einem andern wie ein Gemisch aus Chromsäure und Schwefelsäure etc., so konnte allerdings mit einem solchen Ausspruch nichts als eine blosse Analogie gemeint sein; dass aber in der Blutbahn in Wirklichkeit ein Process wie der, auf welchen unsere Versuche uns leiteten, stattfinden könne, dürfte wohl kaum geleugnet werden. Wir wissen, dass im Blute unaufhörliche Umwandlungen vor sich gehen, dass in dem immerwährenden Wechsel in Neu- und Rückbildung der chemischen Substrate des Organismus die Atome und Atomgruppen derselben in nie endender Bewegung begriffen sind: kann es unter solchen Verhältnissen nicht gedacht werden, dass diese Bewegung in den Molekülen der thierischen Stoffe auch den Molekülgruppen frem-

der, im Blute kreisender Substanzen, fermentartig den Anstoss gebe, zu eigener Bewegung und Umsetzung?

Uebrigens scheint sogar der Annahme eines besonderen Fermentes, von dessen Gegenwart möglicherweise die vorhin als primitiv angenommenen Stoffbewegungen in den chemischen Substraten des Organismus selbst abhängen, kein directer Widerspruch mit anderweitigen Erfahrungen entgegenzustehen. Wenn aber überhaupt die Möglichkeit einer Fermentwirkung im Blute zugegeben werden muss, so scheint dieselbe, gesetzt, sie findet wirklich Statt, bei dem ansehnlichen Gehalt des Serums an Alkalien, unter denen neben anderen Natronverbindungen auch einfach- und doppeltkohlensaures Natron nachgewiesen wurde*), fast nothwendig in jenen Process umgewandelt werden zu müssen, den wir oben bei der künstlichen Zersetzung des Amygdalins, der Harnsäure etc. beobachteten.

So viel über die Möglichkeit, dass die beiden Processe in und ausserhalb des Organismus identisch seien. Die Frage, wie viel Wahrscheinlichkeit für diese Identität der Processe vorhanden sei, welche Folgerungen für die Theorie des gesammten thierischen Stoffwechsels aus den angeführten Versuchen sich ergeben und in wie weit diese Folgerungen mit den bisherigen Ansichten sich vereinigen lassen, das Alles bleibt wohl am besten jetzt noch ausserhalb der Discussion.

Ein sicheres Resultat lässt sich keinesfalls schon ableiten, dazu ist die Versuchsreihe noch viel zu klein. Es wurde versucht, zu zeigen, dass der Oxydationsprocess im Blute nach den vorliegenden Experimenten auf einen Process, der durch Ferment und alkalische Basen bedingt sei, gedeutet werden könne, und dass die Reduction des Indigs auf das Bestehen desselben Processes im Darme hinzuweisen scheine. Bestimmteres zu behaupten, möchte nicht mehr verantwortet werden können.

Es genügt, die gewonnenen Thatsachen hier zusammengestellt zu haben. Mögen sie tüchtigeren Männern den Anstoss zu neuen Untersuchungen geben!

---

*) Lehmann. A. a. O. I, 447.

# II.
# Ueber einen neuen zuckerartigen Stoff in den Vogelbeeren.

Von

***J. Pelouze.***

(*Compt. rend. tom. XXXIV, 377.*)

Die Beeren von *Sorbus aucuparia* enthalten unter andern Substanzen, Aepfelsäure, zweifach äpfelsauren Kalk und Krümelzucker. Die sehr saure Beschaffenheit dieser Früchte lässt darin keinen Rohrzucker vermuthen. Der ausgepresste Saft der Vogelbeeren geht bald in Gährung über und erzeugt eine weinartige Flüssigkeit von sehr saurem und wenig angenehmen Geschmack, welche den Cider in einigen Gegenden ersetzt.

Die Versuche von Piria über die Umwandlung des Asparagins oder Malamids in bernsteinsaures Ammoniak, die von Dessaignes über die Umwandlung der freien oder an Kalk gebundenen Aepfelsäure in Bernsteinsäure liessen mich vermuthen, dass man letztere Säure leicht durch Einwirkung der Luft auf den Saft der Vogelbeeren erhalten könne. Ich habe mich in meiner Erwartung getäuscht; ich fand in jenem Safte keine Bernsteinsäure, nachdem ich ihn länger als ein Jahr der Luft ausgesetzt hatte; ich fand aber darin einen zuckerartigen Stoff, welchen ich jetzt beschreiben werde, und den ich als *Sorbin* bezeichne.

### *Darstellung des Sorbins.*

Die gegen Ende September gesammelten Vogelbeeren werden zerquetscht und ausgepresst. Der Saft wird dreizehn bis vierzehn Monate in Porcellanschalen sich selbst überlassen. Es bilden sich zu verschiedenen Malen Absätze und Vegetationen, welche nicht untersucht wurden. Die Flüssigkeit, welche sich von selbst geklärt hatte, wurde abgegossen, dann bei gelinder Wärme bis zur dicken Syrupsconsistenz verdampft. Dieser Syrup schied dunkelbraune Krystalle aus, welche nach zweimaliger Behandlung mit Kohle vollkommen farblos wurden. Allmähliche Concentra-

tionen der nämlichen Sirupe lieferten neue Mengen des Stoffes, dessen Reinigung eben so leicht wie die der ersten Krystalle war. Durch einen Unfall verlor ich eine ziemlich grosse Menge fast reines Sorbin, durch welches ich diese Arbeit ausführlicher hätte machen können. Ich werde aber nächsten Herbst auf diesen Gegenstand zurückkommen und vergleichungsweise die Zusammensetzung der Vogelbeeren vor- und nach dem Aussetzen an die Luft untersuchen, um meine Arbeit zu vervollständigen und zu erforschen, ob das Sorbin in den Früchten fertig gebildet vorkommt oder ob es ein Umsetzungsproduct ist.

### *Analyse des Sorbins.*

Mit vollkommen weissem und durchsichtigen Sorbin, welches nach dem Verbrennen keinen Rückstand hinterliess wurden drei Analysen ausgeführt. Aus ihnen geht mit Gewissheit hervor, dass diese Substanz aus einer gleichen Anzahl von Aequivalenten von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht und folgende procentische Zusammensetzung hat:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 40,00 |
| Wasserstoff | 6,66 |
| Sauerstoff | 53,34 |
| | 100,00 |

Cahours und Cloez, welchen ich eine kleine Menge Sorbin gegeben hatte, haben dasselbe Resultat erhalten. Wegen der Schwierigkeiten, die die Bestimmung der Sättigungscapacität des Sorbins mit sich führt und wegen nicht hinreichender Menge an Material vermochte ich die Formel noch nicht genügend festzustellen.

Wenn eine Auflösung von schwach ammoniakalischem essigsauren Bleioxyd in eine im Ueberschuss vorhandene Lösung von Sorbin gegossen wird, so findet sich kein Blei in der Flüssigkeit, während sich ein weisser, beim Waschen und Trocknen allmählich gelb werdender Niederschlag bildet. Er entwickelt auf 100° erhitzt einen schwachen Geruch nach Caramel; die Veränderung, welche er bei dieser Temperatur erleidet, ist unbedeutend.

Die Analyse dieser Verbindung gab Zahlen, welche zwischen 73,63 und 75,39 variiren. Wird das Mittel 74,5 genommen, so findet man die Menge der organischen Substanz, welche sich

mit 1394,5 oder einem Aequivalent Bleioxyd vereinigt zu 477,3.

Die Formel 4PbO, $C_{12}H_9O_9$ scheint mir diejenige zu sein, welche am besten mit den vorhergehenden Zahlen übereinstimmt; sie verlangt 74,4% Bleioxyd. Die directe Analyse des Bleisalzes gab 11,2% Kohlenstoff und 1,48 Wasserstoff. Die Theorie würde 12,1% Kohlenstoff und 1,50 Wasserstoff erfordern.

Hiernach scheint es, dass die Formel des Sorbins $C_{12}H_9O_9$, 3HO oder $C_{12}H_{12}O_{12}$ ist, und dass seine Verbindung mit Bleioxyd durch 4PbO, $C_{12}H_9O_9$ dargestellt wird.

Das Sorbin vereinigt sich mit Kochsalz zu Krystallen, welche unterm Mikroskop cubisch erscheinen. Ich begnüge mich vor der Hand ihre Existenz anzugeben. Das Sorbin enthält kein Krystallisationswasser, und kann bis zum Schmelzen erhitzt werden ohne etwas am Gewicht zu verlieren.

### *Eigenschaften des Sorbins.*

Das Sorbin ist farblos, von entschieden zuckerartigem Geschmack, den man nicht von dem des Rohrzuckers unterscheiden kann. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, hart, unter den Zähnen wie Kandiszucker knirschend. Seine Dichte ist 1,654 bei 15°. Es sind rechtwinklige Octaëder, welche zum System des geraden rechtwinkligen Prismas gehören. Das Wasser löst fast das doppelte seines Gewichts an Sorbin. Kochender Alkohol löst hingegen nur eine sehr geringe Menge, welche er beim Erkalten in octaëdrischen Krystallen abscheidet, die denen gleichen, welche sich in der wässrigen Lösung erzeugen.

Eine concentrirte Lösung des Sorbins gleicht dem gewöhnlichen Zuckersirup. Ihre Dichte, mit einer nicht ganz reinen Lösung bestimmt, war 1,372 bei 15°. Das Sorbin und der mit Wasser gebildete Sirup sind demnach etwas dichter als der Rohrzucker und der Zuckersirup.

Das in Wasser gelöste und mit Bierhefe versetzte Sorbin, zeigte keine Spur von Gährung, selbst nachdem es 48 Stunden einer Temperatur von 20 bis 30° ausgesetzt gewesen war. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht verändert und nicht gährungsfähig. Ich habe einige Grammen Sorbin mit einer grossen Menge mit der fünf- oder sechsfachen Wassermenge verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde kochen lassen; ich neutralisirte

das Gemisch mit Kreide. Die filtrirte, mit Bierhefe vermischte Auflösung gährte nicht und ich konnte das unveränderte Sorbin wieder daraus darstellen.

Die Unveränderlichkeit des Sorbins durch verdünnte Schwefelsäure wird übrigens durch die Unveränderlichkeit seiner Einwirkung auf das polarisirte Licht bestätigt. Concentrirte Schwefelsäure greift das Sorbin rasch an und färbt es röthlich gelb; bei Anwendung gelinder Wärme verändert sie es in eine schwarze kohlige Masse.

Concentrirte oder mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnte Salpetersäure entwickelt beim Erhitzen mit Sorbin sehr reichliche rothe Dämpfe. Die sehr lebhafte Einwirkung dauert von selbst sehr lange Zeit fort. Das erzeugte Product ist Oxalsäure. Das Sorbin liefert wie der Rohrzucker mehr als die Hälfte seines Gewichtes Oxalsäure, und scheidet sie in schönen farblosen, ganz reinen Krystallen aus. Ich weiss nicht, ob sich bei dieser Reaction ein intermediäres Product, welches der Oxalsäure vorausgeht, bildet.

Eine Auflösung von Sorbin, färbt sich mit Alkalien erhitzt, gelb und entwickelt einen Geruch nach Caramel. Wasser, welches $^1/_{2000}$ Sorbin enthält, wird mit Kali erhitzt noch sehr deutlich gelb. Das Sorbin löst eine sehr beträchtliche Menge Kalk. Die filtrirte Flüssigkeit färbt sich beim Erhitzen gelb, scheidet einen flockigen Niederschlag ab und entwickelt dabei einen deutlichen Caramelgeruch. Baryt verhält sich gegen Sorbin eben so wie der Kalk. Selbst Bleioxyd löst sich in der Wärme im Sorbin, und bildet eine gelbe Lösung von einem Geruch nach gebranntem Zucker. Das Sorbin bringt in basisch-essigsaurem Bleioxyd keine Trübung hervor, bei Gegenwart von Ammoniak bildet sich aber ein weisser Niederschlag. Das Sorbin löst das Kupferoxydhydrat. Die sehr intensiv blaue Auflösung scheidet allmählich rothes Kupferoxydul ab. Das weinsaure Kupferoxyd mit Kali wird durch Sorbin sowohl in der Kälte als in der Wärme reducirt. Das Sorbin verhält sich auf dem Platinblech erhitzt oder auf eine glühende Kohle geworfen, wie gewöhnlicher Zucker, mit welchem er verwechselt werden könnte, denn er schmilzt wie dieser, wird gelb, verbreitet einen starken Geruch nach Caramel und hinterlässt eine voluminöse Kohle.

Wenn das Sorbin vorsichtig erhitzt wird, so entwickelt es schwach saure Wasserdämpfe, und verwandelt sich in eine dunkelrothe Säure, deren Bereitung und Eigenschaften ich sogleich mittheilen werde.

Wird das Sorbin einige Zeit einer Temperatur von 150—180° ausgesetzt, so hinterlässt es einen dunkelrothen Rückstand, welcher hauptsächlich aus dieser neuen Säure besteht. Dieser Rückstand wird in Kali oder Ammoniak gelöst, die Auflösung filtrirt und mit überschüssiger, verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es fallen dadurch reichliche intensivrothe Flocken, welche mit destillirtem Wasser so lange gewaschen werden, bis es kein Chlorkalium oder Chlorammonium mehr enthält. Der Niederschlag wird dann bei 120 bis 150° in einem Luftbad getrocknet. Diese neue Substanz schlage ich vor *Sorbinsäure* zu nennen.

Die Sorbinsäure ist amorph, und so dunkelroth, dass sie schwarz erscheint, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, reichlich löslich in Kali, Natron und Ammoniak, mit welchen sie sepiaschwarze Auflösungen bildet. Eine Spur von Sorbinsäure genügt um ein alkalisches Wasser deutlich zu färben.

Die auflöslichen Salze des Kalkes, Baryts, der Thonerde, des Eisens, Zinnes, Goldes und Platins bilden in den löslichen Sorbinaten voluminöse, gelbrothe Niederschläge.

Das schwefelsaure Kupferoxyd erzeugt darin einen grüngelben Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Ammoniak mit intensiv grüner Farbe löslich ist.

Die Salze des Kobalts und des Nickels verhalten sich gegen das sorbinsaure Ammoniak verschieden. Die ersteren bilden darin einen ockerbraunen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Ammoniak löslich ist, während die Salze des Nickels darin einen röthlich braunen Niederschlag erzeugen, welcher in Ammoniak leicht und vollständig mit rother Farbe löslich ist, die der des sorbinsauren Ammoniaks gleicht.

Eine Analyse der Sorbinsäure hat folgende Resultate ergeben:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 57,96 |
| Wasserstoff | 5,51 |
| Sauerstoff | 36,53 |
| | 100,00 |

Das sorbinsaure Bleioxyd enthält

| | |
|---|---|
| Bleioxyd | 51,35 |
| Sorbinsäure | 48,65 |
| | 100,00 |

Wenn ich für die Säure die Formel $C_{32}H_{18}O_{15}$ annehme, so würde die des Bleisalzes 3PbO, $C_{32}H_{18}O_{15}$ sein.

Ich hatte Herrn Berthelot gebeten, das Rotationsvermögen des Sorbins zu untersuchen. Folgendes ist das Resultat seiner Beobachtungen.

### *A. Optische Eigenschaften des Sorbin's.*

Das Sorbin wirkt auf das polarisirte Licht; in Wasser und in Säuren gelöst lenkt es die Polarisationsebene nach links ab. Sein Rotationsvermögen liegt zwischen dem flüssigen Frucht-Zucker und dem des ebenfalls flüssigen Zuckers, welcher aus diesem letzteren nach der Krystallisation des Traubenzuckers erhalten wird. Unter den krystallisirbaren Zuckerstoffen ist es der erste bekannte, welcher nach links ablenkt.

Folgende verschiedene Beobachtungen habe ich über sein Rotationsvermögen gemacht.

Alle hier bemerkten Bestimmungen sind mit sechs Paaren abwechselnder Beobachtungen gemacht worden.

### *I. Rotationsvermögen.*

Das Rotationsvermögen eines Stoffes ist nach Biot die Ablenkung, welche dieser Stoff der Polarisationsebene eines bestimmten Strahles, z. B. des rothen Strahles, ertheilt, wenn die active Substanz von einer Dicke von 100 Millimeter genommen und auf die Dichte 1 bezogen ist.

Das Rotationsvermögen eines Stoffes wird berechnet nach der Formel:

$$(\alpha)r = \frac{\alpha r}{l \varepsilon d};$$

$(\alpha)r$ ist das Rotationsvermögen auf den rothen Strahl bezogen;

$\alpha r$ die beobachtete Ablenkung

$l$ die Länge der Beobachtungsröhre;

$\varepsilon$ das Verhältniss des in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltenen activen Stoffes;

$d$ die Dichte der Auflösung.

*Anwendung.*

| | |
|---|---|
| Ich nahm 1,506 Grm. Sorbin | 1,505 |
| Ich löste es in 4,792 Grm. destillirten Wassers | 4,792 |
| | 6,298 |

Die Dichte der Auflösung war bei 7° = 1,104. Ich beobachtete diese Flüssigkeit in einer Röhre von 213 Millimeter Länge und ich fand die dem rothen Strahl mitgetheilte Ablenkung zu 20,17° nach links bei 5° Temperatur.

Nach diesen Bestimmungen hat man:

$$\alpha r = -20{,}17^{\circ}\ L\ ^{*)}$$
$$l = 2{,}13$$
$$\varepsilon = 0{,}2391$$
$$d = 1{,}104$$

daher

$$(\alpha)r = \frac{\alpha r}{l \varepsilon d} = -35{,}97^{\circ}\ L.$$

Das Rotationsvermögen des Sorbin's ist demnach gleich 35,97° nach links. Das vollständige Studium des Rotationsvermögens würde die Auflösung mehrerer Fragen erfordern, welche ich mittheilen werde; ich habe nur eine beschränkte Menge von Stoff zur Verfügung gehabt, daher die Resultate nur annähernd genau sind.

*II. Welches ist die Art und Weise der Zerstreuung, welche das Sorbin auf die Polarisationsebene verschiedener Lichtstrahlen ausübt?*

Um auf diese Frage zu antworten, habe ich nach der von Biot angewandten Methode die der Uebergangsfarbe entsprechende Ablenkung beobachtet und habe sie mit der Ablenkung verglichen, welche dem rothen Strahle mitgetheilt wurde unter denselben oben auseinandergesetzten physikalischen Bedingungen und kurze Zeit nachher, um den gleichen Zustand des Himmels zu haben.

Ich fand so:

Ablenkung der Uebergangsfarbe = — 26,19° L.

Nun haben wir bereits

Ablenkung des rothen Strahles $\alpha r$ = — 20,17° L.

*) Links.

Daraus ergiebt sich

$$\frac{\text{Ablenkung der Durchgangsfarbe}}{\text{Ablenkung des rothen Strahles}} = \frac{20,17}{26,19} = \frac{23,1}{30}$$

Diese Zahl ist fast identisch mit $\frac{23}{30}$ der von Biot für den Quarz und den Zucker gefundenen Zahl. Die Art der Dispersion ist demnach fast dieselbe. Bekanntlich beruht auf dieser Thatsache die Anwendung des Saccharimeters.

### *III. Verändert die Temperatur das Rotationsvermögen des Sorbins?*

Ich bestimmte an demselben Tage und in wenigen Minuten Zwischenzeit dieses Rotationsvermögen zuerst bei der umgebenden Temperatur bei 5°, dann bei 17°, indem ich die Röhre, mit welcher ich arbeitete, mit einem mit Wasser von 17° angefüllten Cylinder umgab.

Bei 5° zeigte sich die Uebergangsfarbe = — 26,19° L,
Bei 17° „ „ „ „ = — 27,17° L.

Diese Verschiedenheit scheint zu beweisen, dass das Rotationsvermögen des Sorbins mit der Temperatur variirt, aber sie ist zu gering, um daraus einen bestimmten Schluss ziehen zu können.

### *IV. Variirt das absolute Rotationsvermögen mit dem Verhältniss des Lösungsmittels?*

Die geringe Menge des mir zur Verfügung gestellten Stoffes beschränkte meine Versuche, die diese Frage betreffenden Versuche sind auch weder hinreichend zahlreich noch mannichfaltig um sie zu lösen.

### *V. Verändern die Säuren das Rotationsvermögen?*

| | |
|---|---|
| Ich nahm 1,485 Grm. Sorbin, | 1,485 |
| löste es in 4,059 Grm. Wasser, | 4,059 |
| und fügte 0,832 rauchende Chlorwasserstoffsäure hinzu | 0,832 |
| | 6,376 |

Das Ganze wurde bis 70° erhitzt und zwischen 65—70° eine Viertelstunde erhalten. Zwei Tage nachher mass ich das Rotationsvermögen der Lösung.

Es sei

$$(\alpha)j = \frac{aj}{l \varepsilon d},$$

$(\alpha)j$, Rotationsvermögen dem gelben Strahl entsprechend,
$\alpha j$, Ablenkung der Uebergangsfarbe entsprechend;
man hat

$\alpha j = -\ 26{,}27^0$ L bei $5^0$,
$l = 2{,}13$.
$\varepsilon = 0{,}2329$ (Verhältniss des activen Stoffes 23,29 p. C.)
$d = 1{,}123$ bei $7^0$.

daher

$$(\alpha)j = -\ 47{,}25^0 \text{ L bei } 5^0.$$

Das Rotationsvermögen $(\alpha)j$ der wässrigen 23,91 p. C. Sorbin enthaltenden Lösung war bei $5^0$ $46{,}58^0$.

Die Säure hat demnach nicht bemerklich die Wirkung des Sorbins verändert.

Das Vorkommen eines eigenthümlichen Zuckerstoffes in den Vogelbeeren kann nicht eine isolirte Thatsache sein. Ohne Zweifel wird man das Sorbin in den sauren und zuckerigen Früchten der übrigen Pflanzen der nämlichen Familie finden. Vielleicht ergiebt sich auch, dass diese neue Substanz bisweilen die Ursache des zuckerartigen Geschmackes ist, welche Flüssigkeiten, die die weinige Gährung erlitten haben, besitzen, und in denen man bisher die Ursache dieses Geschmacks in einem Ueberschuss des Zuckers im Verhältniss zum Ferment suchte.

Das Sorbin ist interessant wegen seiner Zusammensetzung, der Schönheit und Regelmässigkeit seiner Krystalle, seiner Einwirkung auf das polarisirte Licht, wegen seiner grossen Analogie mit den eigentlichen Zuckerarten, von denen es sich indessen dadurch unterscheidet, dass es nicht der geistigen Gährung fähig ist. Sein rein und stark zuckerartiger Geschmack, seine reducirende Wirkung auf die Kupfersalze bei Gegenwart von Alkalien, sein Gelbwerden durch lösliche Basen, zeigen, welchen Irrthum man begehen würde, wenn man ausschliesslich wegen dieser drei Charactere auf die Gegenwart von Krümelzucker in einer Flüssigkeit schliessen wollte. Man ersieht hieraus, dass die characteristische und die sicherste Eigenschaft eines Zuckers in der Umwandlung in Alkohol und Kohlensäure unter dem Einfluss der Fermente und der Bierhefe liegt. Ferner lehren uns die vorher-

gehenden Beobachtungen, wie nützlich es für die Wissenschaft ist, die Methoden der Erkennung und Bestimmung einer Substanz zu verändern und zu vervielfältigen. Man ersieht in der That, dass es nicht möglich sein würde, das Verhältniss von Krümelzucker in einer Sorbin enthaltenden Mischung durch weinsaures Kupferoxyd und Kali zu bestimmen.

Ich begnüge mich mit diesen Beobachtungen über das Sorbin. Das, was ich darüber gesagt habe, genügt zu zeigen, dass es in die grosse Categorie der neutralen Substanzen, wie Zucker, Gummi, Milchzucker, Stärkemehl, Cellulose, Inosit gehört. Die letztere, von Scheerer im Muskelfleisch nachgewiesene Substanz besitzt einen zuckerartigen Geschmack wie das Sorbin, und ist wie dieses leicht krystallisirbar; sie hat bei 100° getrocknet die nämliche Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur ein Hydrat ($C_{12}H_{16}O_{16}$). Concentrirtes Kali färbt sie nicht, sie reducirt das Kupferoxyd nicht.

Krümelzucker bei 100° getrocknet, der Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur, haben auch dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Sorbin, aber sie unterscheiden sich von ihm durch zahlreiche Eigenschaften, welche keine Verwechselung zulassen.

---

# III.

## Zusammensetzung des krystallisirten halb-arsensauren Natrons.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.

Dieses Salz, welches in seiner Krystallform völlig mit dem gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natron ($PO_5$, 2NaO, HO + 24 aq.) übereinstimmt, ist in Betreff seines Wassergehaltes von Mitscherlich untersucht worden (vergl. L. Gmelin, Hdb. d. Chem. 2. 720). Derselbe fand darin 55,81 p. C. Wasser, entsprechend der Formel $AsO_5$, 2NaO, HO + 24 aq., welche 55,99 p. C. verlangt.

Später gab Setterberg (Berzel. J.-B. 26. 206) an, dass

das bei 0° krystallisirte Salz 27 Aeq. Wasser enthalte, das bei etwas höherer Temperatur angeschossene dagegen 25 Aeq.

Neuerdings ist P. Kotschoubey (J. f. pr. Chem. 49, 185) zu demselben Resultate gelangt wie Setterberg, er fand nämlich ebenfalls in dem bei 0° krystallisirten Salze 27 Aeq. Wasser.

Ich bemerke jedoch dabei ausdrücklich, dass Kotschoubey nicht den Wassergehalt direct bestimmte, sondern lediglich den Gehalt an Arsensäure und zwar mittelst einer Methode, gegen deren Genauigkeit mannigfache Bedenken erhoben werden können.

Nachdem nun R. F. Marchand (J. f. pr. Chem. 46. 172) nachgewiesen hatte, dass der Wassergehalt des bei 0° angeschossenen gewöhnlichen phosphorsauren Natrons nicht mehr betrage, als der des bei etwas höherer Temperatur krystallisirten (nämlich immer nur 25 Aeq.), war es nicht uninteressant, mit Gewissheit festzustellen, ob denn das arsensaure Natron in der That in dieser Hinsicht ein abweichendes Verhalten zeige.

Ich veranlasste desshalb einen meiner Schüler — Herrn Fränkel von Elberfeld — darüber einige Versuche anzustellen, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

Zunächst wurde das Salz dargestellt, indem zu einer wässrigen Lösung von Arsensäure kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss gesetzt und die eingeengte Lösung erkalten gelassen wurde. Die abgewaschenen Krystalle krystallisirte man mehrmals um, bis denselben keine Spur von kohlensaurem Natron mehr anhing. Die Temperatur bei diesen Krystallisationen betrug einige Grade über 0.

Die Krystalle wurden wiederholt gerieben und zwischen Fliesspapier gepresst, bis alles anhängende Wasser entfernt war, sodann analysirt, wobei man zugleich darauf Rücksicht nahm, die Resultate zu vergleichen, welche verschiedene Methoden, die Arsensäure zu bestimmen, gaben.

### *a. Bestimmung des Wassers.*

1,2352 Substanz verloren, in einem Platintiegel anfangs bei 100°, zuletzt in Rothgluth bis zum Schmelzen erhitzt, 0,6900 Wasser, gleich 55,86 p. C.

### *b. Bestimmung der Arsensäure.*

*α. Als arsensaures Eisenoxyd*, nach der Berthier'schen Methode.

0,4850 Grm. Substanz wurden in Wasser und etwas Salzsäure gelöst und mit 46,485 Grm. einer Eisenchloridlösung versetzt, welche 0,983 p. C. Eisenoxyd enthielt. Man fällte nun mit Ammon, süsste den Niederschlag aufs beste aus, trocknete, glühte und wog. Der Niederschlag betrug 0,5985 Grm. Zieht man hiervon das dem zugesetzten Eisenchlorid entsprechende Oxyd mit 0,4600 Grm. ab, so bleibt 0,1385 Arsensäure = 28,55 p. C.

β) *Als Arsensulfür* (siehe meine Anleit. zur quant. Anal. 2te Aufl. pag. 192).

0,7060 Grm. Substanz gaben 0,2170 Grm. bei 100° getrockneten Arsensulfürs, entsprechend 0,2028 Arsensäure, gleich 28,73 p. C.

γ) *Als arsensaure Ammon-Magnesia* (siehe H. Rose, II, 387).

0,7750 Grm. Substanz gaben 0,3665 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia (bei 100° getrocknet = $AsO_5, 2MgO, NH_4O$ + aq.) gleich 0,2217 Arsensäure = 28,61 p. C.

*c. Bestimmung des Natrons.*

Das Filtrat von b. α. wurde abgedampft, der Salmiak durch vorsichtiges Glühen verjagt und das zurückbleibende Chlornatrium gewogen.

Von 0,4850 Grm. Substanz wurden erhalten 0,1428 Chlornatrium = 0,07569 Natron = 15,60 p. C.

*Zusammenstellung:*

| | Berechnet. | | Gefunden. α | β | γ |
|---|---|---|---|---|---|
| $AsO_5$ | 1436,48 | 28,59 | 28,55 | 28,73 | 28,61 |
| 2NaO | 774,34 | 15,42 | 15,60 | | |
| 25 aq. | 2812,50 | 55,99 | 55,86 | | |
| | 5023,32 | 100,00 | 100,01 | | |

Um nun den Einfluss einer niedereren Temperatur beim Krystallisiren auf den Wassergehalt zu ermitteln, stellte man folgende Versuche an:

1. Reines Salz wurde in Wasser gelöst und die erkaltete Lösung in einer mit Schnee umgebenen Schale krystallisiren gelassen. Das so erhaltene Salz glich ganz dem bei einigen Graden über 0° erhaltenen; es wurde zerrieben und gepresst, dann zur Bestimmung seines Wassergehaltes wie oben behandelt.

0,6328 Grm. verloren, wiederholt geglüht, 0,3548 Grm. = 55,99 p. C. Wasser.

2. Reines Salz wurde in Wasser gelöst und die nicht concentrirte Lösung in einem Kolben, welcher ganz mit Schnee umgeben war, eine Nacht lang im Freien gelassen, während welcher eine Temperatur von — 1 bis — 3° herrschte.

In der Lösung zeigte sich Morgens ausser den Krystallen etwas Eis. Nachdem diess eben geschmolzen, wurden die Krystalle herausgenommen und wie oben behandelt.

a) 1,5660 Grm. verloren, wiederholt geglüht 0,8861 Grm. = 56,58 p. C. Wasser.

b) 0,6828 Grm. der aufs Neue zerriebenen und gepressten Krystalle verloren 0,3840 Wasser = 56,23% und

c) 0,7760 Substanz gaben 0,4353 Wasser gleich 56,22%.

$AsO_5$, 2NaO + 26 aq. würde 56,96, — + 27 aq. aber 57,88% Wasser erfordern.

Diese Analysen zeigen somit mit Bestimmtheit, dass auch das bei 0° krystallisirte Salz nicht mehr als 25 Aeq. Wasser enthält und dass es sich somit in dieser Hinsicht gerade so verhält, wie das entsprechende phosphorsaure Natron.

---

# IV.

# Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia.

Von

Prof. Dr. *R. Fresenius.*

Die Arsensäure lässt sich bekanntlich recht gut in der Form von arsensaurer Ammon-Magnesia bestimmen; es war somit nicht uninteressant, die Löslichkeit dieses Salzes genauer kennen zu lernen. Ich veranlasste daher Hrn. Fränkel, in meinem Laboratorium über diesen Gegenstand einige Versuche anzustellen. Ihre Resultate sind im Folgenden niedergelegt.

### *1. Löslichkeit in reinem Wasser.*

Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde unter häufigem Umschütteln 24 Stunden hindurch mit destillirtem Wasser (wel-

ches beim Verdampfen nicht den geringsten Rückstand liess) kalt (bei etwa 15°) digerirt, dann abfiltrirt.

a) 42,1788 Grm. Filtrat hinterliessen, in einer gewogenen Platinschale verdampft, 0,0089 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

b) 35,8583 Grm. Filtrat gaben ferner 0,0069 Grm.

| | |
|---|---|
| Nach a) enthalten 1000 Th. Lösung | 0,211 Th. |
| „ b) „ „ „ „ | 0,195 „ |
| Mittel | 0,203 „ |

Somit erfordert 1 Th. des bei 100° getrockneten Salzes (mit 1 Aeq. HO) 4926 Th., ein Theil des wasserfreien Salzes aber 5154 Th. Wasser von 15° C. zur Lösung.

*2) Löslichkeit in ammonhaltigem Wasser.*

Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde mit ammonhaltigem Wasser (1 Th. Aetzammonflüssigkeit von 0,96 spec. Gew., 7 Th. Wasser) 2 Tage hindurch unter häufigem Umschütteln bei etwa 15° C. digerirt, dann filtrirt.

a) 27,5997 Grm. des Filtrats hinterliessen, in einer gewogenen Platinschale verdampft, 0,0028 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

b) 51,5919 Grm. Filtrat hinterliessen 0,0060 Grm.

| | |
|---|---|
| Nach a) enthalten 1000 Th. Lösung | 0,101 Th. |
| „ b) „ „ „ „ | 0,116 „ |
| Mittel | 0,108 „ |

Somit erfordert 1 Th. des bei 100° getrockneten Salzes (mit 1 Aeq. HO) 9260 Th., 1 Th. des wasserfreien Salzes aber 9709 Th. ammonhaltigen Wassers von der oben angegebenen Concentration und Temp.

*3) Löslichkeit in wässeriger Chlorammoniumlösung.*

a) Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde 3 Tage hindurch mit einer Lösung von 1 Th. Chlorammonium in 70 Th. Wasser unter Umschütteln bei etwa 15° C. digerirt, dann filtrirt.

44,27 Grm. Filtrat lieferten, mit schwefelsaurer Magnesia und Ammon versetzt, einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher nach dem Glühen 0,0171 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia gab; entsprechend 0,0278

wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia. Demnach löst sich 1 Th. der letzteren in 1600 Th. salmiakhaltigem Wasser von obiger Concentration und Temp.

b) Statt der verdünnten Salmiaklösung wurde eine concentrirtere angewendet, welche 1 Th. Salmiak auf 7 Th. Wasser enthielt.

100 Grm. der abfiltrirten Flüssigkeit gaben 0,0589 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia; entsprechend 0,0958 wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia. Demnach bedarf 1 Th. der letzteren 1044 Th. dieser concentrirteren Salmiaksolution zur Lösung.

*4) Löslichkeit in ammonhaltiger Chlorammoniumlösung.*

a) Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde mit einer Mischung aus 60 Th. Wasser, 10 Th. Aetzammonflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 1 Th. Chlorammonium digerirt und damit genau wie in 3 verfahren.

44,96 Grm. Filtrat lieferten 0,0099 pyrophosphorsaure Magnesia; entsprechend 0,0161 wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia. Demnach löst sich 1 Th. der letzteren in 2790 Th. obigen Lösungsmittels.

b) Statt obiger Mischung wurde folgende angewendet: 1 Th. Salmiak, 1 Th. Aetzammonflüssigkeit von obiger Stärke und 6 Th. Wasser.

83,21 Grm. der abfiltrirten Flüssigkeit gaben 0,0283 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia; entsprechend 0,046 Grm. wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia, also löst sich 1 Th. der letzteren in 1810 Th. obiger Mischung.

Dass die Löslichkeit des genannten Salzes in den Salmiak enthaltenden Flüssigkeiten noch etwas grösser ist, als sie gefunden wurde, ergiebt sich leicht, wenn man in's Auge fasst, dass die phosphorsaure Ammon-Magnesia selbst, nicht ganz unlöslich in salmiakhaltigem verdünnten Ammon ist (1 : 15600).

Dass die Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia in Wasser wie in Salmiaklösung durch Zusatz von Ammon beträchtlich gemindert wird, lässt sich auch dadurch direkt beweisen, dass man zu den wässerigen Lösungen Ammon setzt. Sie trüben sich hierdurch und setzen allmählich einen Niederschlag ab.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass man bei Bestimmung der Arsensäure mittelst eines Magnesiasalzes Salmiak und ähnliche Ammonsalze thunlichst vermeiden, bei der Fällung Ammon im Ueberschuss zusetzen und zum Auswaschen eine Mischung von Wasser und Aetzammonflüssigkeit anwenden müsse.

---

## V.

## Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze.

Von

***Langlois.***

*(Ann. d. chim. et de phys. tom. XXXIV, Mars 1852. 257.)*

Die Ueberjodsäure ist seit 1833, wo sie von Magnus und Ammermüller entdeckt wurde, sehr wenig studirt worden. Nur Rammelsberg und Bengiesser haben einige Bemerkungen über ihre Bereitung und über die Zusammensetzung einiger ihrer Verbindungen mit Metalloxyden mitgetheilt.

Um unsere Kenntniss derselben zu vervollständigen, habe ich ihren Wassergehalt bestimmt und die Salze untersucht, welche sie mit organischen und unorganischen Basen bilden kann.

Die Ueberjodsäure enthält fünf Aequivalente Hydratwasser, welche in den Salzen zum Theil oder vollständig durch eben so viele Aequivalente Base ersetzt werden können. Sie ist fest und krystallisirt in leicht zerfliesslichen rhomboidalen Prismen. Dieser letztere Character ist nur noch von Bengiesser angeführt worden. Ehe ich die Menge des Krystallisationswassers bestimmte, habe ich die Krystalle mehrere Tage in der Leere über Schwefelsäure aufbewahrt. Sie wurden dann im Oelbad in einer Röhre erhitzt. Bei 130° kamen sie in Fluss und bei 200—210° verloren sie alles Wasser und 2 Aequivalente Sauerstoff. Es blieb in der Glasröhre nur Jodsäure zurück, welche bei dieser Wärme nicht zersetzt wird.

I. 0,1855 Grm. Substanz verlor 0,0495 oder 26,68 p. C.
II. 0,2800 Grm. verlor 0,0750 oder 26,78 p. C.
III. 0,285 Grm. verlor 0,078 oder 27,36 p. C.
IV. 0,2502 Grm. verlor 0,0675 oder 26,97 p. C.

Das Mittel des Verlustes beträgt bei diesen Versuchen 26,94. Werden in der Ueberjodsäure 5 Aequivalente Wasser angenommen, so würde man 26,77 erhalten, welche Zahl der durch den Versuch gefundenen sehr nahe steht.

Die krystallisirte Ueberjodsäure enthält demnach 5 Aequiv. Wasser, welche in gewissen Verbindungen durch 5 Aequiv. Metalloxyd ersetzt werden können. Rammelsberg fand diese Zusammensetzung bei den Hyperjodaten des Baryt's, Strontian's und Kalk's, welche er erhielt, wenn die Jodate dieser Basen einer mässigen Wärme ausgesetzt wurden. Die Constitution der Ueberjodsäure giebt Rechenschaft über diese leichte Umwandlung der Jodate in fünfbasische Ueberjodate.

Die Ueberjodsäure wird durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff augenblicklich zersetzt. Sie verhält sich gegen Morphin wie die Jodsäure. Nach kurzer Zeit wird Jod frei. Sie fällt die Tanninlösung, was die Jodsäure nicht thut. Ammoniak und Aetzkali lösen den Niederschlag und die entstehende Flüssigkeit wird durch die entstehende Oxydation des Tannins dunkelroth. Das reducirte Jod verbindet sich mit dem Alkali. Gallussäure wird durch die Ueberjodsäure nicht gefällt, aber dieselbe Färbung erzeugt sich, wie bei der Gerbsäure.

Die Ueberjodsäure löst sich in concentrirtem Alkohol und in Aether wenig. In ersterem ist sie viel leichter löslich als in letzterem. Sie verändert sich dabei allmählich in Jodsäure, welche durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und durch die Unlöslichkeit des Niederschlags in Salpetersäure leicht erkannt wird.

Die Ueberjodsäure wird aus dem überjodsauren Silberoxyd oder Bleioxyd, welche beide aus dem überjodsauren Natron erhalten werden, dargestellt. Ich will Einiges über die Bereitung des zweibasischen überjodsauren Natrons anführen.

Von der Reaction ausgehend, welche durch die dabei gegenwärtigen Körper vor sich gehen soll, empfiehlt man 1 Aeq. jodsaures Natron und 3 Aeq. Natronhydrat zu nehmen und dieses nach ihrer Lösung in der geringsten Menge Wasser einem Strome Chlorgas auszusetzen. Es ist klar, dass man, wenn die Reaction vollkommen rein vor sich ginge, auf diese Weise 1 Aeq. zweibasisches überjodsaures Natron $2NaO, 3HO, 7JO_7$ und 2 Aeq.

Chlornatrium erhalten würde. Allein die Reaction geht nicht vollkommen so vor sich; es bleibt stets in der Lösung, in welche das Chlorgas geleitet wird, ein Ueberschuss, ohngefähr die Hälfte der angewandten Menge von jodsaurem Kali. Die besten Verhältnisse sind gleiche Theile Natron und jodsaures Natron. Wenn diese Angaben genau befolgt werden, so wird stets viel überjodsaures Natron erhalten, vorzüglich wenn man die Vorsicht gebraucht, zuerst das Natronhydrat zu lösen und dann dieser Lösung das jodsaure Natron zuzufügen, um eine concentrirte Flüssigkeit zu erhalten, welche nach dem Filtriren in einen Glaskolben gebracht wird, der in ein fast siedendes Wasser enthaltendes Bad eintaucht. Unter diesen Verhältnissen findet die Reaction rasch statt, und jede Blase Chlorgas, welche in die fast siedende Flüssigkeit eintritt, bewirkt einen Absatz von überjodsaurem Natron.

Aus diesem Salze bereitet man durch doppelte Zersetzung das überjodsaure Silberoxyd und Bleioxyd, welche selbst zur Bereitung der Ueberjodsäure dienen. Es löst sich wenig in reinem Wasser, aber sehr leicht beim Zusatz einiger Tropfen reiner, von salpetriger Säure freier Salpetersäure. Das salpetersaure Silberoxyd oder Bleioxyd bildet in dieser Lösung unlösliche Hyperjodate. Das so erhaltene überjodsaure Silberoxyd wird, wie Magnus und Ammermüller ganz richtig angegeben haben, durch die Formel

$$2AgO, 3HO, JO_7$$

ausgedrückt.

Es löst sich vollkommen in Salpetersäure und die Lösung, im Wasserbade verdampft, scheidet während des Verdampfens orangegelbe Krystalle aus, welche kein Wasser und nur 1 Aeq. Säure anstatt zwei enthalten. Dieses letztere Salz giebt bei der Behandlung mit kaltem destillirten Wasser an dieses reine Ueberjodsäure ab, welche man anfangs bei der Wärme des kochenden Wassers concentriren kann, ohne dass sie eine Zersetzung erleidet; aber später muss die Concentration in der Leere über concentrirter Schwefelsäure beendet werden. Die so bereitete Ueberjodsäure liefert vollkommen jodsäurefreie Krystalle. Diess ist aber nicht nach dem von Bengiesser vorgeschlagenen Verfahren der Fall, nach welchem überjodsaures Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird. Die auf diese Weise

erhaltene Säure enthält, selbst wenn man vorsichtig nur bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur arbeitete, stets eine kleine Menge Jodsäure beigemengt. Ich wendete auch die Vorsicht an, nur die zur Isolirung der Ueberjodsäure nöthige Menge von Schwefelsäure zu gebrauchen. Ich konnte diess um so sicherer, da ich durch meine eignen Analysen die atomistische Zusammensetzung des überjodsauren Bleioxyd kannte. Es hat zur Formel 3 PbO, 2HO, $JO_7$.

Es erzeugt sich schnell und die Reaction ist vollständig, wenn 1 Aeq. zweibasisches überjodsaures Natron in Wasser gelöst mit 3 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd in Berührung kommt. Die Ueberjodsäure wird leicht daraus abgeschieden, wenn es noch hydratisch mit 3 Aeq. gewöhnlicher Schwefelsäure in Berührung kommt. Die nach diesem Verfahren erhaltene Säure enthält stets etwas Jodsäure, während die mit dem überjodsauren Silberoxyd und Wasser bereitete Säure vollkommen rein ist.

Die von Rammelsberg angegebene Umwandlung des jodsauren Baryts durch die Wärme in überjodsauren liefert ebenfalls Ueberjodsäure, wenn das letztere Salz mit Schwefelsäure zersetzt wird; dieses Verfahren ist aber von einem bedeutenden Verluste an Jod begleitet, was stets seine Anwendung verhindern wird. Ich habe mich indessen überzeugt, dass die Ueberjodsäure durch Schwefelsäure leicht vom Baryt getrennt wird.

### *Verbindung der Ueberjodsäure mit dem Natron.*

Ich erwähnte bereits, dass, wenn Chlor in eine fast kochende Lösung von jodsaurem Natron und Natronhydrat tritt, ein Niederschlag von basisch überjodsaurem Natron gebildet wird.

Dieses Salz haben Magnus und Ammermüller entdeckt und analysirt. Es hat einige merkwürdige Eigenschaften. So wird es, in einer Röhre oder Glasretorte bis zum Rothglühen erhitzt, nur zum Theil zersetzt. Seine Constitution ist die nämliche wie die der Ueberjodsäure; nur sind 2 Aeq. Wasser der Säure durch 2 Aeq. Basis ersetzt. Seine Formel ist demnach

$$2NaO, 3HO, JO_7.$$

Bis 200° erhitzt verändert es sich nicht, das Wasser bleibt in der Verbindung. In der Rothglühhitze über der doppelzugigen Lampe verliert es von seinem Gewichte im Allgemeinen constante Mengen.

I. 1,220 Grm. Substanz verlor 0,330 oder 27,04 p. C.
II. 0,4135 Substanz verlor 0,1125 oder 27,20 p. C.
III. 0,465 Substanz verlor 0,1250 oder 26,88 p. C.
IV. 0,418 Substanz verlor 0,115 oder 27,51 p. C.

Wenn man annimmt, wie es in der That richtig ist, dass aller Verlust von dem Wasser und von 6 Aequivalenten Sauerstoff herrührt, so wird man zufolge der Zusammensetzung des Salzes 27,55 p. C. erhalten, was der im Mittel aus den Versuchen erhaltenen Zahl 27,16 sehr nahe steht. Diese, schon von den Entdeckern der Ueberjodsäure erkannten Thatsachen, führen auf eine merkwürdige Zusammensetzung des Rückstandes. Die folgende Gleichung giebt Rechenschaft über den Vorgang:

$$JO_7, 2NaO, 3HO = JO, 2NaO + 6O + 3HO.$$

Die Eigenschaften dieses Rückstandes liessen eher glauben, dass er aus $3NaO, JO_3 + NaJ$ zusammengesetzt sei. Es würde sich demnach ein mit Jodür gemengtes Jodit erzeugen, welches hinsichtlich seiner Natur den entfärbenden Chloriten entspräche. Man kann sich die Bildung auf folgende Weise erklären:

$$2(2NaO, 3HO, JO_7) = 3NaO, JO_3, NaJ + O_{12} + 6HO.$$

Dieses Jodit der freien Luft ausgesetzt absorbirt Wasser, Kohlensäure und bedeckt sich mit Jod. Es ist in Wasser kaum löslich, aber damit in Berührung färbt es sich bald gelb und verbreitet einen safranartigen Geruch, welcher ziemlich an den des Jods erinnert. Beim Zutritt der in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure wird die Zersetzung stärker und eine grössere Menge Jod wird ausgeschieden. Es verhält sich an der Luft genau so wie der chlorigsaure Kalk. Es wird auch augenblicklich durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure und Chlor zersetzt. Die letztere Reaction deutet darauf hin, dass das Jodit Jodür enthält; denn auf andere Weise würde man schwierig die reducirende Wirkung des Chlors auf eine Sauerstoffsäure des Jods erklären können. Dieses Jodit verliert seinen ganzen Sauerstoff, wenn es in einem Platintiegel bis zum Hellrothglühen erhitzt wird.

### *Einbasisches überjodsaures Natron.*

Nach Magnus und Ammermüller soll dieses Salz kein Krystallwasser enthalten und die Formel $NaO, JO_7$ haben. Ich habe in diesem Salze, welches mehrere Tage in der Leere über

Schwefelsäure gehalten wurde, 1 Aeq. Base und noch 4 Aeq. Wasser gefunden, wodurch es auch wie das zweibasische überjodsaure Natron eine der krystallisirten Ueberjodsäure gleiche Constitution erhält.

Ich habe es nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten, nämlich durch Sättigung des zweibasischen überjodsauren Natrons mit Ueberjodsäure. Die Flüssigkeit behält stets trotz eines Ueberschusses von Hyperjodat eine saure Reaction. Die in einem bei 50—60° erhitzten Luftbade concentrirte Flüssigkeit lieferte rhomboidale Krystalle, welche das Lakmuspapier merklich rötheten.

Wenn die Zusammensetzung des einbasischen überjodsauren Natrons NaO, 4HO, $JO_7$ ist, so würde es in der Wärme 14,40 p. C. Wasser verlieren. Der Versuch gab mir bei 140° 14,47 p. C. Bei der Wärme einer doppelzugigen Lampe beträgt der Verlust an Sauerstoff und Wasser 37,20 p. C., der Theorie nach 36,80. Der Rückstand besteht nur aus Jodnatrium.

### *Einbasisches überjodsaures Kali.*

Magnus und Ammermüller bezeichnen dieses Salz als *neutrales* überjodsaures Kali, ohne Zweifel, weil es nur 1 Aeq. Base enthält, denn es ist nicht neutral, es röthet ziemlich stark das Lakmuspapier. Da es aus einer Säure mit 5 Aeq. Wasser gebildet wird, konnte diess wohl nicht anders sein.

Ich bereitete es, indem ich Chlor in eine Auflösung von jodsaurem Kali und Aetzkali einströmen liess. Dadurch erhält man prismatische in Wasser wenig lösliche Krystalle, die sich jedoch in hinreichender Menge lösen um eine deutliche Reaction auf das Lakmus zu zeigen. Sie enthalten kein Krystallisationswasser, Ihre Zusammensetzung wird durch KO, $JO_7$ ausgedrückt. Der Wärme ausgesetzt muss man erhalten:

| | |
|---|---|
| Jodkalium | 72,53 |
| Sauerstoff | 27,47 |

Durch den Versuch erhielt ich:

| | |
|---|---|
| Jodkalium | 71,95 |
| Sauerstoff | 28,05 |

### *Ueberjodsaures Lithion.*

Das überjodsaure Lithion, welches noch nicht bereitet worden ist, wird leicht erhalten, wenn kohlensaures Lithion mit

Ueberjodsäure behandelt wird. Die Auflösung bei gelinder Wärme verdampft, giebt eine krystallinische Masse, welche sich vollkommen im Wasser löst. Die in der Leere getrockneten und in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzten Krystalle lassen allmählich Wasser, Sauerstoff und Jod entweichen. Die Zersetzung ist indessen bei diesem Wärmegrade nicht vollständig; der Rückstand liefert noch mit schwefliger Säure Jod. Es scheint sich in diesem Falle, wie wir es später bei den Hyperjodaten des Baryts, Strontians und des Kalkes sehen werden, das fünfbasische Hyperjodat zu erzeugen, welches sich nur in der Hellrothglühhitze zerlegt.

### *Einbasisches überjodsaures Ammoniumoxyd.*

Wird eine Auflösung von Ueberjodsäure in Ammoniakflüssigkeit gegossen, so bildet sich augenblicklich ein Niederschlag, welcher sich in einer grossen Menge Wasser löst. Die entstehende Flüssigkeit liefert bei vorsichtigem Verdampfen gut ausgebildete Krystalle, deren Form ein rhombisches Prisma zu sein scheint. Sie röthen das Lackmuspapier und lösen sich leicht in mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser. Das salpetersaure Silberoxyd erzeugt in dieser Lösung einen orangegelben, in Salpetersäure vollkommen löslichen Niederschlag.

Die Krystalle des überjodsauren Ammoniumoxyds zersetzen sich beim Erhitzen in einer Glasröhre unter Explosion. Ihre Zusammensetzung ist nach meiner Analyse

$$NH_4O, 4HO, JO_7.$$

Die Theorie erfordert in 100 Theilen

| | |
|---|---|
| Jod | 52,58 |
| Ammoniak | 6,94 |

Der Versuch lieferte:

| | |
|---|---|
| Jod | 53,33 |
| Ammoniak | 6,60 |

### *Die Hyperjodate des Baryts.*

Zwei dieser Hyperjodate wurden von Rammelsberg entdeckt und analysirt.

Das eine hat zur Formel: $5BaO, JO_7$.

Seine Zusammensetzung entspricht der der krystallisirten

Ueberjodsäure. Die 5 Aequivatente Wasser sind darin ersetzt durch 5 Aequivalente Base.

Das zweite hat noch eine ziemlich merkwürdige Constitution. Das Bariumoxyd findet sich darin zur Hälfte von dem in der Säure enthaltenen Wasser ersetzt, $5BaO, 5HO, 2JO_7$.

Ich habe noch ein drittes erhalten, durch Behandlung einer mit einigen Tropfen Salpetersäure bewirkten Auflösung von zweibasischem, überjodsauren Natron mit Barytwasser. Es scheidet sich als ein weisser Niederschlag aus, welcher auf dem Filter ausgewaschen wurde. Um seine Zusammensetzung zu untersuchen, trocknete ich ihn in einem Luftbade bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur.

Die Menge von Baryt wurde bestimmt durch Umwandlung mittelst Schwefelsäure in Sulphate.

I. 0,330 Grm. überjodsaurer Baryt gaben 0,208 schwefelsauren Baryt, = 63,03 p. C.

II. 0,345 Grm. derselben Substanz gaben 0,219 Grm. oder 63,45 p. C. schwefelsauren Baryt.

Nehmen wir für dieses Hyperjodat die Formel

$$2BaO, 3HO, JO_7$$

an, so haben wir 62,55 eine Zahl welche mit der oben gefundenen nahe übereinstimmt. Diese Zusammensetzung findet sich durch andere Resultate bestätigt, welche man erhält, wenn das Salz in einer Retorte oder in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt wird. Es entweicht Wasser, Sauerstoff, Jod und man erhält als Rückstand ein Hyperjodat mit fünf Aequivalenten Base, welches dem gleich ist, welches Rammelsberg erhielt, als er jodsauren Baryt einer gelinden Hitze unterwarf. Man kann sich die Reaction auf folgende Weise erklären:

$$2(2BaO, 3HO, JO_7) = 2(5BaO, JO_7) + 3J + 21O + 15HO.$$

100 Theile müssen 62,30 fünfbasisches Hyperjodat erzeugen. In zwei Versuchen erhielt ich 61,83 und 61,55. Diese Zusammensetzung findet man, wenn die Menge schwefelsaurer Baryt bestimmt wird, welchen man beim Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure erhält. Nach dem Glühen erhielt ich 103,88 p. C. schwefelsauren Baryt beim ersten Versuche, und 103,28 p. C. beim zweiten. Die Theorie erfordert 103,04.

### *Ueberjodsaurer Strontian.*

Er wird wie der überjodsaure Baryt erhalten, wenn man eine Auflösung von zweibasischem überjodsauren Natron mit Strontianwasser fällt; er hat auch dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung. Die Rothglühhitze verwandelt ihn in fünfbasischen überjodsauren Strontian. Auf dieselbe Weise wie das Barytsalz durch Behandeln mit Schwefelsäure analysirt, gab er 59,20 p. C. schwefelsauren Strontian anstatt 58,64 p. C., welche man nach der Formel 2SrO, HO, $JO_7$ erhalten müsste.

Der Unterschied dieser beiden Zahlen ist so gering, dass wir wohl annehmen können, dass die atomistische Constitution des überjodsauren Strontians so ist.

### *Ueberjodsaurer Kalk.*

Ich bereitete ihn, indem ich salpetersauren Kalk in eine Auflösung von einbasischem überjodsauren Natron goss. Der gebildete weisse Niederschlag ist unter dem Mikroskop betrachtet krystallinisch. Er verhält sich in der Wärme wie die Hyperjodate des Baryts und des Strontians. Es entweicht Wasser, Sauerstoff, Jod und der Rückstand enthält 1 Aequivalent Säure und 5 Aequivalente Calciumoxyd. Das Salz ist zusammengesetzt aus 2CaO, 3HO, $JO_7$.

100 Theile bei 100° getrocknet und dann mit Schwefelsäure behandelt, gaben 44,93 wasserfreien schwefelsauren Kalk; die Theorie verlangt 45,35.

### *Ueberjodsaure Magnesia.*

Sie ist zu sehr löslich, als dass sie durch doppelte Zersetzung mittelst einer Lösung von einbasischem überjodsauren Natron und einem löslichen Magnesiasalze erhalten werden könnte. Ich habe sie direct aus Ueberjodsäure und kohlensaurer Magnesia dargestellt, welche in vollkommen unlösliches Hyperjodat übergeht, durch einen Ueberschuss von Säure aber gelöst wird. Dieses Hyperjodat ist aus kleinen unter dem Mikroskope leicht sichtbaren prismatischen Krystallen gebildet. Bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, bleiben sie durchsichtig und haben zur Zusammensetzung: 2MgO, 3HO, $JO_7$ + 9HO.

Bei 100° verlieren sie 9 Aequivalente Wasser, und nehmen die Constitution an, die wir bei fast allen Hyperjodaten kennen

gelernt haben. Es ist, wie man sieht, ein fünfbasisches Salz, $2MgO, 3HO, JO_7$.

I. 0,195 Grm. Substanz gab 0,033 Magnesiumoxyd = 16,92 p. C.

II. 0,168 Grm. der nämlichen Substanz gab 0,028 oder 16,66 p. C. Magnesiumoxyd.

III. 0,102 der nämlichen Substanz gab 0,017 oder 16,66 p. C. Magnesiumoxyd.

IV. 0,288 derselben Substanz gab 0,047 Grm. oder 16,32 p. C. Magnesiumoxyd.

Ich erhielt diese Resultate durch Glühen des Salzes bei der Hellrothglühhitze in einem Platintiegel, in welchem nur Magnesiumoxyd zurückblieb. Zuweilen wurde dieses Oxyd als Sulphat bestimmt. Das Jod wurde durch Behandeln des Hyperjodates mit reinem kohlensauren Kali in einem Porcellantiegel bei Rothglühhitze in Jodkalium und dieses in Jodsilber verwandelt.

I. 0,203 Grm. überjodsaure Magnesia lieferte 0,190 Jodsilber = 0,147 Grm. oder 72,41 p. C. Ueberjodsäure.

II. 0,196 derselben Substanz gab 0,181 Jodsilber und 0,141 Ueberjodsäure = 72,94 p. C.

100 Theile der überjodsauren Magnesia, welche die oben angegebene $2MgO, 3HO, JO_7$ Zusammensetzung haben, würden geben:

| | |
|---|---|
| Magnesiumoxyd | 16,54 |
| Hyperjodsäure | 72,72. |

*Ueberjodsaures Zinkoxyd.*

Man erhält es durch Behandlung von kohlensaurem Zinkoxydhydrat mit Ueberjodsäure. Das gebildete Hyperjodat hat das Ansehen eines körnigen Pulvers, welches kein Carbonat enthält, wenn ein geringer Ueberschuss von Ueberjodsäure angewendet wurde. Man kann dieses Salz in einem Luftbade anhaltend bis 100 und 120° erhitzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Es löst sich leicht in mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem destillirten Wasser. Die Flüssigkeit wird durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt. Der Niederschlag ist in Salpetersäure vollkommen löslich.

Die Formel des Salzes ist: $4ZnO, HO, JO_7$.

| | In 100 | Gefunden. |
|---|---|---|
| Ueberjodsäure | 51,96 | 51,23 |
| Zinkoxyd | 45,49 | 46,20 |
| Wasser | 2,55 | — |

Dieses Ueberjodat mit 4 Aequivalenten Base, löst sich sehr leicht in mit überschüssiger Säure versetztem Wasser. Die bei gelinder Wärme verdampfte Lösung giebt blättrige Krystalle, deren Zusammensetzung durch 3ZnO, 7HO, $2JO_7$ ausgedrückt wird. Es findet also in diesem Falle die Bildung eines anderthalbbasischen Salzes statt.

*Mangan- und Eisenoxydul.* Die Ueberjodsäure wird bei Gegenwart dieser Oxydule in Jodsäure übergeführt. Es erfolgt die Bildung eines Niederschlages von jodsaurem Manganoxyd oder jodsaurem Eisenoxyd.

*Ueberjodsaures Bleioxyd.*

Es wird, wie bereits erwähnt wurde, bereitet, indem man salpetersaures Bleioxyd in eine Auflösung von zweibasisch überjodsaurem Natron giesst. Das überjodsaure Bleioxyd schlägt sich in Form kleiner aneinander gelagerter Krystalle nieder, welche unterm Mikroskope gut sichtbar, aber schwierig zu bestimmen sind. Sie lösen sich schnell in mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser. Nachdem sie in der Leere über Schwefelsäure getrocknet worden sind, können sie bis 120 und 130° erhitzt werden, ohne etwas von ihrem Gewicht zu verlieren. Das Krystallwasser entweicht nur dann, wenn die Temperatur hoch genug ist, um eine Zersetzung zu veranlassen. In einer Glasröhre über einer doppelzugigen Lampe erhitzt, verlieren sie Wasser, Sauerstoff und Jod, und hinterlassen eine bestimmte Verbindung von Jodür und Bleioxyd, deren Formel ist 5PbO, PbJ.

Diese Verbindung ist bereits bekannt.

Ihre Bildung lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, wie es wirklich der Fall ist, dass das überjodsaure Bleioxyd aus 3PbO, 2HO, $JO_7$ besteht.

Folgende Resultate erhielt ich aus meinen Versuchen:

I. 0,670 Grm. Substanz verlor bei der Rothglühhitze 0,172 Grm. oder 25,67 p. C.

II. 0,815 Grm. Substanz verlor bei der Rothglühhitze 0,210 Grm. oder 25,78 p. C.

III. 0,362 Grm. Substanz verlor bei der Rothglühhitze 0,346 Grm. oder 25,40 p. C.

Der Verlust muss 26,40 p. C. sein, wenn, wie es zu vermuthen ist, 2 Aequivalente Hyperjodat $(3PbO, 2HO, JO_7)_2$ bei dieser hohen Temperatur

$$(PbJ, 5PbO) + 5O + J + 4HO$$

erzeugen.

Ich habe das Bleioxyd durch Behandlung des Hyperjodates mit Schwefelsäure als Sulphat bestimmt.

I. 0,905 Grm. gab 0,705 Grm. oder 84,30 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,655 Substanz gab 0,547 oder 83,51 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,643 Substanz gab 0,540 oder 83,98 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

IV. 0,742 Substanz gab 0,627 oder 84,50 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

V. 0,530 Substanz gab 0,442 oder 83,96 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

Das Mittel ist 84,05 p. C. eine Menge, welche der von 84,70 p. C. sehr nahe steht und die erhalten wird, wenn die Formel des überjodsauren Bleioxyds

$$3PbO, 2HO, JO_7$$

ist.

Um die in dem überjodsauren Bleioxyd enthaltene Menge Jod zu bestimmen, gebrauchte ich mehrere Mittel. Das eine Mal kochte ich das Salz mit Aetzkaliflüssigkeit; dieses Verfahren giebt indessen keine guten Resultate, das Kali bemächtigt sich nicht vollständig der Ueberjodsäure. Es bildet sich auch Bleisuperoxyd, da das Bleioxydhydrat das überjodsaure Kali zu jodsaurem reducirt.

Das Jod des überjodsauren Bleioxyds lässt sich aber sehr gut bestimmen, wenn dieses Salz mit reinem kohlensauren Kali der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Das geglühte Product wird in Wasser gelöst und die Flüssigkeit filtrirt. Wenn dazu eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt wird, so bildet sich anfangs ein gelber Niederschlag und später ein weisser, welcher durch das stets im Ueberschuss vorhandene kohlensaure Kali bewirkt wird. Man kann mit dem Zusatz von salpetersau-

rem Silberoxyd aufhören, sobald man den weissen Niederschlag sich bilden sieht, denn dieser ist ein sicheres Zeichen, dass die Flüssigkeit kein Jodkalium mehr enthält.

Ich erhielt aus 100 Theilen überjodsaurem Bleioxyd, nach mehreren Versuchen, 42,20 Jodsilber. Diese Menge Jodür entspricht 23,27 Jod und 33,54 Ueberjodsäure. Die Theorie verlangt 34,13.

Ich konnte demnach folgende annähernde Resultate feststellen:

Das überjodsaure Bleioxyd wird gebildet aus:

| | Berechnet | Gefunden. |
|---|---|---|
| 3 Aequivalenten Bleioxyd | 62,49 | 61,83 |
| 1 Aeq. Ueberjodsäure | 34,13 | 33,54 |
| 2 Aeq. Wasser | 3,38 | — |

Ich begnügte mich, wie man sieht die Existenz des Wassers nachzuweisen ohne seine Menge zu bestimmen. Diess war unnöthig, da ich die Verhältnisse der Base und der Säure bestimmt hatte. In diesem Salze werden nur 3 Aequivalente Wasser der Säure durch eine gleiche Anzahl Bleioxyd ersetzt.

*Ueberjodsaures Kupferoxyd.*

Man erhält es durch doppelte Zersetzung, indem eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einbasischem überjodsauren Natron gefällt wird. Die Flüssigkeit enthält eine beträchtliche Menge davon gelöst. Es wird mit geringerem Verluste bereitet, wenn kohlensaures Kupferoxydhydrat mit einem geringen Ueberschuss von Ueberjodsäure behandelt wird. In diesem Falle substituirt die Ueberjodsäure die Kohlensäure, ohne dass das entstehende Hyperjodat sich löst. Das nach dem ersten oder dem zweiten Verfahren erhaltene Salz hat dieselbe Zusammensetzung. Seine Formel ist:

$$4CuO, HO, JO_7.$$

Die Analyse gab mir in 100 Theilen:

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Ueberjodsäure | 51,90 | 52,16 |
| Kupferoxyd | 45,54 | 45,27 |
| Wasser | — | 2,57 |

Ich habe auch das einbasische und das zweibasische überjodsaure Silberoxyd bestimmt. Das letztere krystallisirt in rhom-

bischen Prismen. Diese enthalten 2 Aequivalente Base und 3 Aequivalente Wasser. Meine Analyse dieser beiden Hyperjodate stimmt mit denen von Magnus und Ammermüller überein.

*Einwirkung der Ueberjodsäure auf die alkalischen Basen.*

Mein Zweck bei dem Studium der Ueberjodsäure war anfangs, das Verhalten derselben gegen Pflanzenbasen zu untersuchen. Magnus und Ammermüller haben sich damit nicht beschäftigt.

Die Ueberjodsäure vereinigt sich schwierig mit den organischen Basen, und die entstehenden Verbindungen zersetzen sich sehr schnell. Auch andere haben sich mit den unseren ähnlichen Versuchen beschäftigt; so hat Bödeker die Ueberchlorsäure mit organischen Basen zu verbinden gesucht, und es gelang ihm eine gut bestimmte Verbindung mit dem Strychnin zu erhalten.

Ich selbst fand bei meinen ersten Versuchen, dass die Vereinigung dieser Base mit der Ueberjodsäure leicht von Statten geht und ich erhielt sehr lange nadelförmige Krystalle.

Wiewohl die Verbindung mit den übrigen vegetabilischen Basen schwierig ist, so ist sie doch nicht unmöglich, wenn das in Alkohol gelöste Alkaloid gesättigt wird.

*Ueberjodsaures Chinin.*

Die ersten Versuche machte ich mit Chininhydrat, welches aus dem Sulphat mit Ammoniak frisch gefällt worden war. Ich behandelte es mit einer Auflösung von Ueberjodsäure, welche es niemals vollständig sättigte, obgleich ein geringer Ueberschuss angewandt wurde. Diese Sättigung muss bei der gewöhnlichen Temperatur geschehen; denn, wenn die Wärme etwas erhöht ist, so oxydirt die Säure die Base, und verwandelt sich in Jodsäure. Die Lösung des überjodsauren Chinins lässt sich leicht in der Leere über Schwefelsäure concentriren. Nach einiger Zeit bedeckt sich die Auflösung mit einem ölartigen Körper, welcher so klebrig wie Terpenthin ist. Dieser Körper schlägt sich auf dem Boden des Gefässes nieder und zeigt sich, wenn alles Wasser verschwunden ist, in der Form kleiner Krystalle.

Diese Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen auf Platinblech unter Explosion, und hinterlassen nur einen geringen Rückstand von Kohle. Sie lösen sich reichlich im Wasser; die Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt; der Niederschlag löst sich vollständig in Salpetersäure, ein Beweis, dass die Ueberjodsäure noch keine Veränderung erlitten hat. Nach einiger Zeit zersetzen sich indessen die Krystalle, ein grosser Theil der Säure hat ihren Sauerstoff verloren, und die anfangs weissen Krystalle färben sich braun.

Da diese Resultate wenig befriedigend waren, wandte ich ein anderes Verfahren an, und sättigte die alkoholische Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung der Säure. Nach der Sättigung verdampfte ich die Flüssigkeit in einem Luftbade bei 30 und 40°. Beim Verdunsten des Alkohols bilden sich kleine rundliche Massen, die aus strahlig gruppirten Krystallnadeln bestehen. Diese Krystalle lösen sich wenig im Wasser; sie lösen sich aber leicht beim Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd bilden in dieser Lösung Niederschläge. Der durch das letztere erhaltene Niederschlag ist gelb, löslich in Salpetersäure, was beweist, dass die Ueberjodsäure frei von Jodsäure ist.

Ich analysirte das überjodsaure Chinin durch Behandeln mit einer Lösung von schwefliger Säure, wobei ich Sorge trug, nur so viel von dieser Flüssigkeit zu gebrauchen, als zur Umwandlung der Ueberjodsäure in Jodwasserstoff nöthig war. Ich fällte alsdann die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, und wusch das Jodsilber auf dem Filter mit kochendem, etwas Salpetersäure haltendem Wasser aus. In der abfiltrirten Flüssigkeit blieb das Chinin und der Ueberschuss des salpetersauren Silberoxyds. Das letztere Metall wurde durch Chlorwasserstoffsäure und das Chinin durch Ammoniak abgeschieden.

0,500 Grm. des bei 40° getrockneten überjodsauren Chinins lieferte 0,160 Jodsilber; daraus ergeben sich:

| | | |
|---|---|---|
| Ueberjodsäure | 0,1268 | Grm. |
| Chinin | 0,2313 | „ |
| Wasser durch den Verlust bestimmt | 0,1419 | „ |

Das Salz würde demnach aus einem Aequivalent Ueberjodsäure, 1 Aeq. Chinin, und 22 Aeq. Wasser ($C_{20}H_{24}N_2HO$)

$JO_7 + 22HO$ gebildet sein. Die oben erhaltenen Resultate stimmen mit den folgenden, nach dieser Formel berechneten Zahlen überein.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Ueberjodsäure | 25,36 p. C. | 26,05 p. C. |
| Chinin | 46,25 | 45,73 |
| Wasser, aus dem Verlust | — | 28,22 |

0,530 Grm. des nämlichen Salzes bei 100° anstatt bei 40° getrocknet, gab 0,186 Grm. Jodsilber und folglich:

| | | | Gefunden. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Ueberjodsäure | 0,1463 | Grm. | 27,60 p. C. | 28,22 |
| Chinin | 0,2650 | „ | 50,00 | 49,53 |
| Wasser | 0,1187 | „ | 22,40 | 22,25 |

Durch dieses Trocknen hat das Hyperjodat 4 Aeq. Wasser verloren und seine Formel ist

$$(C_{38}H_{24}N_2HO)\ JO_7 + 18HO.$$

*Cinchonin.* Diese Base verhält sich gegen die Ueberjodsäure nicht ganz so wie das Chinin. Sie wird nur sehr schwierig gesättigt und die Flüssigkeit röthet stets das Lakmuspapier. Diese Flüssigkeit bietet beim Verdampfen in der Leere über Schwefelsäure fast dieselben Erscheinungen dar, wie die Auflösung des sauren überjodsauren Chinins. Sie scheidet eine terpentinartige Masse ab. Wenn alles Wasser verdunstet ist, so erkennt man unterm Mikroskop darin eine Menge prismatischer Krystalle. Nach einiger Zeit werden diese Krystalle gelb und die darin enthaltene Säure ist in Jodsäure übergegangen. Die oxydirende Einwirkung der Ueberjodsäure zeigt sich beim Cinchonin schneller als beim Chinin.

Man erreicht jedoch die Sättigung der Ueberjodsäure mit dem Cinchonin, wenn dasselbe Verfahren wie bei dem Chinin angewandt und eine alkoholische Lösung von Ueberjodsäure in eine alkoholische Lösung von Cinchonin gegossen wird. Die durch diese Mischung gebildete neutrale Flüssigkeit liefert durch Verdampfen bei gelinder Wärme kurze prismatische Krystalle, welche sich, sobald sie nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt sind, an der Luft verändern. Nach längerer Berührung mit der Luft werden sie gelb und die Ueberjodsäure ist zum grossen Theil in Jodsäure übergeführt. Die Reduction kann vollständig

werden, denn durch Salpetersäure und Stärkemehl entdeckt man ein Jodür.

*Morphin.* Das Morphin wirkt, wie ich es bereits angab, auf die Ueberjodsäure eben so wie auf die Jodsäure. Jod wird in Freiheit gesetzt, eine gewisse Menge davon verbindet sich mit dem Alkaloid zu einem Jodür.

*Strychnin.* Wird Strychnin unmittelbar mit Ueberjodsäure oder mit einer alkoholischen Lösung derselben behandelt, so bilden sich beim Verdampfen derselben in der Leere grosse Krystalle. Diese Krystalle haben die Form eines sechsseitigen Prismas, begränzt durch eine vierseitige Pyramide. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzen sie sich ohne Explosion und hinterlassen einen geringen schwarzen Anflug. Ihre wässrige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag löst sich vollkommen in Salpetersäure. Die Lösung des überjodsauren Strychnins wird niemals roth, was bei dem jodsauren Strychnin geschieht.

*Brucin.* Die Ueberjodsäure verbindet sich mit demselben leichter, wenn sie in Alkohol gelöst ist, als wenn sie sich in pulverförmigem Zustande befindet. Beim Verdampfen der Lösung in einem Luftbade bei 30 oder 40° erhält man schöne farblose Nadeln, welche sich unter geringem Geräusch zersetzen, wenn sie auf Platinblech erhitzt werden. Es bleiben nur Spuren von Kohle zurück.

*Veratrin.* Die Verbindung dieser Base mit der Ueberjodsäure geht am besten in alkoholischer Lösung vor sich; man bedarf nur wenig Säure zur vollständigen Sättigung. Die in warmer Luft verdampfte Flüssigkeit scheidet eine butterartige Masse aus, welche bald hart und harzig wird. In dieser Masse ist durch das Mikroskop eine Menge von Krystallen zu erkennen, deren Form schwierig zu bestimmen ist. Man kann sich durch salpetersaures Silberoxyd leicht überzeugen, dass die Ueberjodsäure in diesen Krystallen keine Veränderung erlitten hat.

---

# VI.

# Notizen.

### *1) Vulkanische Exhalationen.*

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur am 3. März d. J. sprach Hr. Prof. Dr. Bunsen *über vulkanische Exhalationen.* Bekanntlich werden in thätigen Vulkanen eine Menge von Stoffen in gasförmiger Gestalt frei, unter denen neben Wasserdämpfen der Wasserstoff, der Schwefelwasserstoff, die Kohlensäure, die schweflige Säure und die Salzsäure die wichtigsten sind; der heutige Vortrag beschäftigte sich vorzugsweise mit der Salzsäure.

Der Vortragende hatte Gelegenheit, die Entwickelung der Salzsäure in grösserem Massstabe wiederholt zu beobachten: das eine Mal während der Thätigkeit des *Vesuvs* im Jahre 1841. In dem Erhebungskrater dieses Vulkans, dem *Monte Somma,* steigt der eigentliche, thätige Aschenkegel empor, in dessen Krater sich damals nur ein einziger, 14—20 Fuss hoher Eruptionskegel gebildet hatte. Aus diesem strömte eine gewaltige, 30—40 Fuss im Umfang besitzende Dampfsäule, welche des Nachts in allen Nüancen des Roth erglühte; sie wurde in Intervallen von wenigen Minuten unter heftigen Explosionen durch das Herausschleudern glühender Schlackenmassen oft von Kinderkopfsgrösse unterbrochen oder besser verstärkt, welche das Annähern sehr gefährlich machten; der aufsteigende Dampf erwies sich *reich an freier Salzsäure.*

Bei einer zweiten Gelegenheit erforschte der Vortragende die Einwirkungen der exhalirten Salzsäure am *Hekla,* den er im Jahre 1846 kurz nach seiner letzten Eruption besuchte. Hier war zwar keine freie Salzsäure mehr in Gasform wahrnehmbar, aber die Gegenwart derselben liess sich aus der Menge der Chlorverbindungen erkennen, welche die chemische Analyse in dem mitgebrachten *Lavengrus* nachgewiesen hat. In einzelnen Fällen war auf der Oberfläche der Schlacken ein grosser Theil der Chlorverbindungen bereits durch die Einwirkung der gleichzeitig ausströmenden schwefligen Säure in schwefelsaure Salze

umgewandelt. In der Feuchtigkeit des vom höchsten Heklakrater entnommenen Bodens liess sich *freie Salzsäure* nachweisen.

Einige Laven zeigten eine glasirte Oberfläche; die Bildung derselben erklärt sich aus der Einwirkung der von den Vulkanen ausgeschiedenen Chlorverbindungen und des Wasserdampfes auf die Silicate der Schlacken und gestattet zugleich einen Schluss über den Ursprung der freien Salzsäure selbst. Derselbe Vorgang, welcher bei unseren Töpfergeschirren durch Einwirkung des Chlornatrium (Kochsalz) auf die Silicate die Glasur entstehen lässt, während Salzsäure in Gasform entweicht, wiederholt sich im Grossen in den vulkanischen Heerden, und muss auch dort die Entbindung der Salzsäure-Dämpfe zur Folge haben. Dass auch in den Vulkanen das hierzu erforderliche Kochsalz nicht fehlt, beweist die massenhafte Bildung desselben, wie sie bei den Eruptionen des Vesuvs im Jahre 1791 und 1822, so wie mehrere Male am Hekla beobachtet worden ist. Glasirte Schlacken, die auf die erwähnte Weise entstanden waren, wurden von einem gegenwärtig erloschenen Feuerschlot vorgelegt, welcher zwischen *Laugarvatn* und *Thingvallavatn* aus der Ebene in Gestalt einer hohen Säule plötzlich aufsteigt.

Den vulkanischen Chlorverbindungen verdanken auch die *Eisenglanzkrystalle* ihre Entstehung, welche auf manchen vulkanischen Schlacken beobachtet werden; sie bilden sich in ganz ähnlicher Weise auch in unseren Laboratorien durch die Einwirkung von Chlorverbindungen auf die eisenhaltige Thonmasse der Oefen, wie ein vorgelegtes Präparat anschaulich machte.

Endlich steht auch der *Salmiak* (Chlorammonium), der in grossen Mengen bei den meisten vulkanischen Eruptionen oft fast ganz rein gefunden wird, mit den Salzsäureexhalationen in Zusammenhang. Derselbe wird keineswegs, wie man gewöhnlich annimmt, als solcher fertig aus den Krateren ausgeschieden; sondern er entsteht erst nachträglich durch die Einwirkung der freien Salzsäure und der in der Lava enthaltenen Chlorverbindungen auf *organische Substanzen*. Indem nämlich die glühende Lava über den pflanzenreichen Rasen hinwegströmt, so geht der Chlorgehalt der Lava, der 0,2—0,5 p. C. beträgt, mit dem Stickstoff und Wasserstoff der zerstörten Vegetation eine Verbindung ein, welche in Salmiakhaltigen Fumarolen aus den

Spalten der Lava hervorbricht. Wie gross die so erzeugte Salmiakmenge ist, lässt sich aus der Thatsache ermessen, dass ein Quadratmeter Rasen bei der Destillation 223 Gramm Salmiak geben kann. Daher findet man am Hekla die Salmiakdämpfe nicht am Krater selbst und in der Lavamasse, wo diese über ein vegetationsleeres Erdreich hinwegfliessen, sondern erst an der Gränze des Stroms, besonders reichlich an einer Stelle, wo derselbe ein durch üppige Vegetation ausgezeichnetes *Tún* (das sorgfältig gehegte Wiesenland der Isländer) begraben hat. Solche Salmiakdämpfe können noch lange nach der Eruption sich entwickeln, da die Lava noch viele Jahre lang im Innern glühend bleibt.

Wenn endlich die vulkanische Thätigkeit an einem Punkte aufhört, so ist es nicht weil sie überhaupt erloschen ist, sondern weil sie sich von der Oberfläche nach ihrem eigenen Heerde, dem glühenden Erdkern, zurückgezogen hat. Dass hier dieselben Vorgänge stattfinden, die wir nur von Zeit zu Zeit durch die Eruption in unsere Nähe gerückt finden, erleidet keinen Zweifel; und es werden daher auch dieselben Gase und dieselben Verbindungen im Innern der Erde erzeugt werden, welche wir als vulkanische Producte kennen gelernt haben. Hieraus wird es erklärlich, wenn aus der Tiefe aufsteigende Quellen diese Dämpfe und die aus den Gasen erzeugten Salze aufnehmen und zu Tage fördern, und *wir haben demnach in diesen Erscheinungen den Schlüssel zu suchen für die Bildung einer gewissen Classe von Mineralwässern.*

Der Redner schloss mit dem Versprechen, in einem zweiten Vortrage auch die übrigen aus den Vulkanen aufsteigenden Gase betrachten zu wollen. (Schles. Ztg.)

---

## 2) *Versuche über den Uebergang von Farbstoffen in den Harn.*

Kletzinsky (Archiv f. physiol. u. pathol. Chemie u. Mikroskopie von Heller. Neue Folge. Jahrg. 1852, Heft 1 u. 2) hat Versuche hierüber mit Saffran und Hämatoxylin angestellt. Das Saffranpigment wird mit Salpetersäure in rascher Folge roth, bläulich und grün gefärbt, ähnlich dem Gallenpigmente. Dagegen färbt es sich durch Schwefelsäure blass lila und durch Baryt-

wasser roth, was das Biliphäin nicht thut. Nach dem Genusse von Saffran konnte durch diese Reaction kein Polychroit wahrgenommen werden, während der Harn beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure einen starken Saffrangeruch gab. Auch in den Fäcibus konnte es nicht nachgewiesen werden. Auch das Hämatoxylin geht nicht in den Harn über.

---

### 3) *Xenotime aus der Goldgegend von Georgia.*

Prof. Gibbes erhielt vor ungefähr zwei Jahren aus den Goldwäschen von Clarksville in Georgia ein Stück Ausschuss, welches blaue oktaedrische Krystalle mit den Winkeln des Xenotimes enthielt. Die Begleiter waren Zirkon, Rutil, Cyanit, Eisenglanz, Granat und Quarz. Es wurde bei der chemischen Untersuchung eine reichliche Menge Phosphorsäure gefunden.

Auch Prof. C. W. Shepard hat Xenotime in dem Goldsand aus den Wäschen von Mc. Dowal in Nord-Carolina entdeckt. (Sillim. Amer. Journ. XIII, 143.)

---

### 4) *Bemerkungen in Betreff der Umwandlung des Populins in Salicin.*

Von Biot.

*(Compt. rend. XXXIV, 149.)*

Man hat noch nicht untersucht, ob das Populin Rotationsvermögen besitzt. Da ich nicht in dem Besitze dieser Substanz bin, so konnte ich mir darüber keine Gewissheit verschaffen. Bouchardat hat seit langer Zeit gezeigt, dass das natürliche Salicin, in reinem oder sehr schwach angesäuertem Wasser gelöst, die Polarisationsebene nach links ablenkt. Seine Wirkung ist in dieser Hinsicht kräftig, der der Zuckerarten und des Quarzes gleich.

Nehmen wir an, dass das Populin selbst mit Rotationsvermögen begabt sei. Wenn der Körper, welchen Piria daraus abgeleitet hat, mit dem natürlichen Salicin identisch ist, so muss er die nämlichen optischen und krystallographischen Eigenschaften wie dieses haben. Alsdann wird man die fortschreitenden Veränderungen der Form und des Rotationsvermögens zu stu-

diren haben, je nachdem die chemische Umwandlung bewirkt wird. Dieses wird eine ganz derjenigen analoge Untersuchung sein, welche Pasteur vor zwei Jahren über die aus dem Asparagin abgeleitete Asparaginsäure und Aepfelsäure mitgetheilt hat.

Wenn hingegen das von Piria erhaltene Product das Rotationsvermögen des natürlichen Salicins nicht besitzt, so wird es nicht mit ihm identisch, aber isomer sein, und wird von ihm molekularisch unterschieden werden müssen. Das Studium dieser Isomerie wird dann den Gegenstand einer optischen und krystallographischen Arbeit liefern, ganz ähnlich der, welche Pasteur über die künstliche Asparaginsäure von Dessaignes und über die daraus abgeleitete ebenfalls inactive Aepfelsäure mitgetheilt hat. Die Resultate werden nicht weniger fruchtbar sein, weil das natürliche Salicin active Derivate giebt, welche man vergleichungsweise mit ihren Eigenschaften und Formen in ihre inactiven correspondirenden Verbindungen verfolgen muss.

Ich betrachte jetzt den entgegengesetzten Fall, den, wo das Populin kein Rotationsvermögen besässe. Würde dann das künstliche Salicin Piria's mit einem solchen begabt sein, so wäre diess eine wichtige Entdeckung; denn diess wäre das erste Beispiel eines activen Körpers, welches künstlich aus einem inactiven Körper abgeleitet würde. Wenn hingegen, wie man erwarten muss, das künstlich aus dem inactiven Populin abgeleitete Salicin ebenfalls inactiv wäre, so würde es dem natürlichen isomer sein. Alsdann würde die Vergleichung dieser Producte und ihrer Derivate der nämlichen Ordnung der Gegenstand eines ganz ähnlichen Studiums sein, welches die erwähnte Abhandlung Pasteur's enthält.

---

## 6) *Analyse des Wassers des todten Meeres und des Jordans.*

Von Boutron-Charlard und O. Henry.

(*Journ. de pharm. et de chim. tom. XXI, Mars 1852, p. 161.*)

### Analyse des Wassers des todten Meeres.

Wiewohl das Wasser des todten Meeres zu verschiedenen Zeiten der Gegenstand analytischer Untersuchungen gewesen ist, so finden doch zwischen den verschiedenen Angaben über die

Menge des Rückstandes und über die Natur der darin vorkommenden Salze bekanntlich so beträchtliche Abweichungen statt, dass es nicht überflüssig schien, die Analyse dieses Wassers zu wiederholen.

Das zur Analyse dienende Wasser war den 2. April 1850 an dem westlichen Ufer des todten Meeres, zwei Stunden vom Jordan entfernt, geschöpft worden.

Die Analyse ergab in 1000 Grammen Wasser:

| | |
|---|---|
| Chlornatrium | 70,03 |
| Chlorkalium | 1,66 |
| Chlormagnesium | 56,96 |
| Chlorcalcium | 6,80 |
| Schwefelsaures Natron, Schwefelsaure Magnesia, Schwefelsaurer Kalk | 2,33 |
| Kohlensaure Erden | 9,53 |
| Kieselsäure u. organ. Stoffe | 2,00 |
| Bromür, Nitrat, Eisenoxyd | Spuren |
| | 149,31 |

## Wasser des Jordan's.

Dieses Wasser wurde den 2. April 1850 an der Stelle geschöpft, an welche sich gewöhnlich die Pilger begeben und die zwei oder drei Stunden vom Ausflusse desselben entfernt ist. Es war hell, ohne bemerkbaren Geschmack, von schwachem Geruch nach Steinöl und 1000,84 spec. Gewicht.

1000 Grm. Wasser enthielten

| | |
|---|---|
| Chlornatrium | 0,525 Grm. |
| Chlormagnesium | 0,250 „ |
| Chlorkalium | Spuren |
| Schwefelsaures Natron, Schwefelsaure Magnesia | 0,075 „ |
| Doppeltkohlensaure Erden | 0,152 „ |
| Kieselerde, Org. stickstoffhaltiger bituminöser Stoff | 0,050 „ |
| | 1,052 „ |

---

### *6) Einwirkung des Chlorzinks auf die Cellulose.*

Von **Barreswil** und **Rilliet**.

(*Journ. de pharm. et de chim. tom. XXI, Mars 1852, p. 205*).

Das Chlorzink, welches eben so wie die Schwefelsäure die Eigenschaft hat, den Alkohol in Aether zu verwandeln, bildet auf analoge Weise wie jene aus dem Stärkemehl und dem Zellstoff Zucker.

Wenn in eine concentrirte heisse Auflösung von Zinkchlorür ein Blatt feines Filtrirpapier getaucht wird, so löst sich dieses unter Aufschwellen zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Das so gelöste Papier verwandelt sich vollkommen in Zucker, welcher sich weiter umändert. Wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure wird auch hier zuerst eine Modification beobachtet, welche der Zuckerbildung vorausgeht. Das Papier, welches vorher durch Jod nicht gefärbt wurde, färbt sich sogleich dunkelblau, sobald es mit dem Chlorzink in Berührung gekommen ist.

Dieser Versuch erinnert an den von Payen; er gelingt sehr leicht. Das Chlorzink ist übrigens nicht die einzige Substanz, welche dem Papier und der Holzfaser diese Eigenschaft mittheilt; auch Aetzkali und Natron verändern und schwellen die Cellulose auf dieselbe Weise an wie das Chlorzink.

---

7) *Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte.**)

Die nachstehenden Beobachtungen machte Herr J. J. Pohl, erster Adjunct am chemischen Laboratorium des k. k. polytechn. Instituts, gelegentlich bei Ausführung der Analysen der Seesalze von S. Felice und Trapani, welche er in Gemeinschaft mit Prof. Schrötter unternahm.

Lässt man Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur am Tageslichte längere Zeit mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt stehen, so wird es dunkelviolett bis schwarz gefärbt, durch Bildung von Silberchlorür $Ag_2Cl$, und dieselbe Erscheinung tritt bei trockenem Chlorsilber, nur langsamer ein. Obwohl bis jetzt mehrere Substanzen bekannt sind, welche die Schwärzung des Chlorsilbers am Tageslichte verzögern oder gänzlich verhindern, wie z. B. Aufbewahrung im Vacuum über Schwefelsäure, Bedeckung mit einer Weingeist-Schicht,**) gleichzeitiges Vorhandensein von Chlorkalium oder Chlornatrium, Chlorwasser, schwe-

---

*) Sitzungsberichte d. Kais. österr. Akad. d. Wissensch. Jahrg. 1851. VI. Band, 5. Heft.

**) Seebeck, Poggend. Ann. 9. Bd., S. 172.

felsaurem Eisenoxyd,*) Salpetersäure von 1,40 Dichte,**) Quecksilberchlorür***) etc., so ist, so viel mir bekannt, nirgends die Thatsache angeführt, dass blosse Temperatur-Erhöhung bei Vorhandensein von Wasser das Schwarzwerden des Chlorsilbers am Lichte verzögere.

Wird nämlich mittelst Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber aus einer 60 bis 80° C. heissen Flüssigkeit gefällt, und das Ganze immer bei obiger Temperatur erhalten, so findet selbst nach dreimal zwölfstündigem Stehen am Tageslichte keine Schwärzung statt; dieselbe tritt jedoch sogleich ein, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf jene der umgebenden Luft herabsinkt. Diess geht so weit, dass bereits am Lichte dunkel gewordenes Chlorsilber durch Erwärmen wieder auffallend lichter wird. Niemals, aber konnte ich es dahin bringen, das bereits gedunkelte Chlorsilber vollkommen zu entfärben, sondern es behielt immer einen Stich ins Grau-Violette. Um gewiss zu sein, dass die eben erwähnten Erscheinungen bloss von der erhöhten Temperatur und nicht von der Einwirkung anderer, zufällig vorhandener Substanzen herrührte, ward ein Gegenversuch unter ganz gleichen Umständen angestellt, indem ein und dieselbe Flüssigkeit in zwei Theile getheilt und aus dem Einen die Fällung des Chlorsilbers bei etwa 16° C., aus dem Anderen aber bei 78° C. vorgenommen wurde. Das heiss gefällte und bei erhöhter Temperatur erhaltene Chlorsilber blieb am Tageslichte weiss, das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete wurde aber in kurzer Zeit dunkel gefärbt. Ich versuchte auch Chlorsilber, das durch's Licht geschwärzt und mit organischen Substanzen, wie Papier, in Berührung war, durch Erwärmen wieder lichter zu machen, allein ohne Erfolg, so dass die oben angeführten Erscheinungen nur bei Ausschluss aller organischen Substanzen einzutreten scheinen, wohl ein Grund, warum dieselben noch nicht beschrieben sind, da nur selten Chlorsilber bei Ausschluss aller organischen Substanzen zu Versuchen benutzt wird.†)

---

*) Wetzlar, Schweigger's Journal für Chemie u. Physik. 53. Bd. Vogel, Journal f. prakt. Chemie. 20. Bd., S. 365.

**) Wittstein, Buchner's Repertorium für Pharm. 63. Bd. S. 220.

***) H. Rose, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Braunschweig 1851, 1. Bd. S. 171.

†) Nachdem Obiges bereits der kaiserl. Akademie vorgelegt war,

Eine andere seit langem am weissen Chlorsilber bemerkte Eigenschaft ist die, vor dem Schmelzen durch's Rosenrothe citronengelb zu werden.*) Ich fand bei der Ausführung der oben erwähnten Analysen, dass selbst das am Lichte dunkelviolett gewordene Chlorsilber kurz vor dem Schmelzen die Farbe durch's Rosenrothe in's Citronengelbe umwandelt. Nach dem eben Gesagten hat man also ein leichtes Mittel zur Hand, die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte bei genauen Analysen zu verhindern, da dieselbe immer zu Verlusten Veranlassung giebt, welche, wenn auch sehr klein, dennoch mittelst unserer höchst empfindlichen Wagen merkbar sind.

---

## 8) *Seife mit Stärkezusatz.*

Von J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.)

Unter den vielen Verfälschungen, welchen die gewöhnliche Seife, als Gemenge mehrerer fettsauren Salze mit der Basis Kali oder Natron, ausgesetzt ist, hat ausser den immer mehr überhand nehmenden Ueberfüllungen und Ueberschleifungen mit Wasser, dem Versetzen mit Schwerspath, Kreide, Thon etc., die Vermischung der Seife mit Stärke, besonders in Frankreich, sehr um sich gegriffen. Obwohl der Stärkezusatz bei den sogenannten Seifenkugeln (*savonettes*) ein ganz gewöhnlicher ist, ja von Vielen bei diesem Handelsartikel, zur Bindung und Verminderung der Sprödigkeit, als nothwendig erachtet wird, und 10 bis 50 p. C. der ganzen Seifenmasse beträgt, so wurde bis zur neuesten Zeit bei den glatten Seifen, welche in Rigeln vorkommen, ein Gehalt an Stärke immer als Verfälschung angesehen.

---

kam mir ein Aufsatz von Niepce über Photographie auf Glas etc. (*Comptes rendus 1850, Nr. 8*) zu Gesicht, in welchem ebenfalls die Einwirkung der Wärme auf das Chlorsilber erwähnt wurde. Mit Chlornatrium oder Chlorammonium gefälltes und am Lichte schwarz gewordenes Chlorsilber wird nämlich beim Erwärmen nach Niepce wieder farblos. Da aber diess Alles ist, was in dem französichen Aufsatze über den Einfluss der Wärme auf das Chlorsilber angeführt wird, so glaubte ich keinen Grund zu haben, obige Notiz zurückzunehmen.

*) Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. 3. Bd. S. 619.

Vor etwa drei Jahren kam aber in Wien unter dem Namen *Wirthschaftsseife* ein Product im Handel vor, welches beträchtliche Mengen Stärke enthielt und vor gewöhnlicher Seife den Vorzug haben sollte, bei verhältnissmässig billigem Preise sehr ausgiebig zu sein, so wie keine krystallinische Substanz auswittern zu lassen. Ich hatte Gelegenheit, das Verfahren bei Bereitung dieser Seife kennen zu lernen, und theile dasselbe, da daraus kein Geheimniss gemacht wurde, hier mit, eben so sollen die Resultate der Analyse dieser Seife und ihre Eigenschaften angegeben werden.

Zur Erzeugung von 100 Pfunden Seife nimmt man 6 bis 10 Pfund Stärke, ferner eine Soda-Aetzlauge von 18° Beaumé oder 1,145 Dichte bei 15°6 C., bereitet aus 100 Pfunden Soda und 110 Pfunden Kalk, von welcher Lauge 40 Pfund auf 60 Pfund Fett zuzustechen sind. Als Fett kann entweder bloss Talg, oder der Billigkeit halber ein Gemenge von diesem mit andern Fettarten, z. B. Fischthran, verwendet werden. Die Bereitung der Seife geschieht auf kaltem Wege durch Rühren, und die Stärke ist gleich beim Beginn dieser Operation einzumischen. Die auf solche Weise erzeugte Seife ist im Innern vollkommen gleichförmig, an den frischen Schnittflächen ziemlich weiss, fühlt sich sehr elastisch an, wird aber, längere Zeit dem Einflusse der atmosphärischen Luft dargeboten, an der Oberfläche durch Austrocknung holzbraun gefärbt. Die bei der Bereitung zugesetzte Stärke ist noch in der Seife mittelst Jodtinctur, durch die characteristisch blaue Färbung der Jodstärke nachweisbar, und unter dem Mikroskope sind die einzelnen meist stark aufgequollenen Stärkekörnchen zu erkennen, ja ein Theil davon ist in Folge der niedrigen Temperatur, der sie ausgesetzt waren, noch im unveränderten Zustande vorhanden. Es liess sich aber leicht mittelst des Mikroskopes ermitteln, dass die der untersuchten Seife zugesetzte Stärke — Weizenstärke war.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes dieser Seife wurden 10 Grammen davon abgewogen und dann so lange bei 150° C. in einem Luftbade getrocknet, bis der Gewichtsverlust constant blieb, er betrug nun 3,641 Grammen, die Seife enthielt daher 36,410 p. C. Wasser.

Die vorhandenen Fettsäuren wurden durch Zersetzen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure und Aufsaugen der geschmol-

zenen Säuren in eine Wachsmasse von bekanntem Gewichte ermittelt. 4 Grammen getrockneter Seife gaben bei Anwendung eines Wachszusatzes von 10 Grammen einen nach dem Erkalten festen Fettklumpen, der 13,386 Grammen wog, in der Seife sind daher 53,826 p. C. an Fettsäuren vorhanden.

Zur Gewichtsermittlung der Stärke wurden 6,290 Grammen der im Handel vorkommenden Seife in Alkohol gelöst, von der ungelösten Stärke, die durch etwas braune Substanz verunreinigt war, abfiltrirt, und diese bei 120° C. getrocknet. Das Gewicht des Filters betrug 0,805 Grammen, mit der Stärke wog es hingegen 1,193 Grammen, was einen Procentgehalt an Stärke von 6,168 entspricht. Das in der Seife vorhandene Natron endlich wurde nicht direct, sondern durch die Differenz von der Summe 100 bestimmt, so dass an der Angabe des Natrongehaltes der Totalfehler der Analyse haftet.

Die procentische Zusammensetzung der mittelst Stärkezusatz erzeugten Seife ist daher folgende:

| | |
|---|---|
| Fettsäuren | 53,826 |
| Stärke | 6,168 |
| Natron | 3,596 |
| Wasser | 36,410 |
| Zusammen | 100,000 Theile. |

---

## 9) *Basisch-chromsaures Ammoniak.*

Von J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. k. Academie d. Wissensch.)

Bei der Darstellung von neutralem, chromsauren Ammoniak durch freiwillige Verdunstung eines Gemisches von Chromsäure mit einem starken Ueberschuss von Ammoniak, erhielt ich bereits vor längerer Zeit, nach mehrwöchentlichem Stehenlassen der Flüssigkeit, ausser Nadeln von chromsaurem Ammoniak, mehrere grosse deutlich ausgebildete weingelbe Krystalle. Dieselben sind vollkommen durchsichtig, verwittern nicht an der atmosphärischen Luft, besitzen eine ziemliche Härte und geben ein citrongelbes Pulver. Der Geschmack der Krystalle ist salzig, hinterher metallisch zusammenziehend, sie reagiren schwach alkalisch und lösen sich in kaltem Wasser leicht mit goldgelber Farbe, die ausserordentlich tingirend ist. Beim jedesmaligen Erwärmen färbt sich diese Flüssigkeit dunkler gelb, giebt jedoch, bis zum Kochen erhitzt, reichlich Ammoniak ab. Für sich er-

hitzt, fangen die Krystalle schon vor 110° C. an nach Ammoniak zu riechen, zerspringen dabei theilweise mit Lebhaftigkeit, behalten aber auch zum Theil ihre ursprüngliche Form bei und geben bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen Chromoxyd als Rückstand, dem weder Kali noch Natron oder eine andere Basis beigemengt ist.

Eine Analyse dieser Krystalle, welche wegen des geringen mir zu Gebote stehenden Materials nur ein Mal und leider auch da nur mit kleinen Mengen Substanz angestellt werden konnte, gab folgende Resultate:

0,2272 Grammen Substanz lieferten nach dem Glühen im Platintiegel 0,1050 Grammen Chromoxyd, welchen 0,1375 Grm. Chromsäure*) entsprechen.

Unter der Voraussetzung, dass die Krystalle ausser der Chromsäure nur Ammoniumoxyd, $H_4NO$, enthalten, wäre also die procentische Zusammensetzung derselben:

| | |
|---|---|
| Ammoniumoxyd | 39,48 |
| Chromsäure | 60,52 |
| Zusammen | 100,00 Theile. |

Dieser Zusammensetzung wird am nächsten durch die Formel

$$5H_4NO, 4CrO_3$$

Genüge geleistet, denn es wurde

| | gefunden: | berechnet: |
|---|---|---|
| Ammoniumoxyd | 39,48 | 39,06 |
| Chromsäure | 60,52 | 60,94 |
| Zusammen | 100,00 Theile | 100,00 Theile. |

Ich habe mich mehrfach bemüht, diese so ausgezeichnet krystallisirende Verbindung wieder zu erzeugen, jedoch ohne Erfolg, so dass ich mich mit der Angabe obiger Daten begnügen muss.

## *10) Nachweisungen.*

*Die Schwefelquelle zu Weilbach* in Nassau ist von H. Will analysirt worden. (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852.)

Eine indirecte Methode, um Talkerde und Alkalien neben einander zu bestimmen, ist von List (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852) beschrieben worden.

Ueber die unorganischen Bestandtheile einiger Wasserpflanzen ist von Schulz-Fleeth eine Untersuchung ausgeführt worden. (Poggend. Ann. 1851. 9.)

Ueber den in den Gallensteinen enthaltenen Farbstoff hat Heintz (Poggend. Ann. 1851, No. 9) Untersuchungen angestellt.

*) Das Aequivalent des Chroms zu 26,7 angenommen.

# VII.

# Ueber die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile der Blutkörperchen.

Von

Prof. Dr. *Lehmann*.

(Aus d. Sitzungsber. d. K. Sächs. Ges. d. Wissensch.)

Da ich mich nie davon überzeugen konnte, dass die eiweissartigen Stoffe zur Krystallisation absolut unfähig seien, habe ich mich, namentlich in der Hoffnung, dadurch den Weg zu einer genaueren Kenntniss jener chemisch noch so räthselhaften Stoffe zu bahnen, seit längerer Zeit mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt; trotz zahlloser vergeblicher Bemühungen bin ich doch damit nicht unglücklich gewesen, und hoffe darüber der Classe nächstens ausführliche Mittheilung zu machen. Für heute erlaube ich mir, nur über einige von mir und einigen meiner Schüler am Blute gemachte Beobachtungen zu referiren. Dr. Funke machte zuerst bei Gelegenheit der Untersuchung des Milzvenenblutes vom Pferde die Erfahrung, dass dieses Blut unter dem Deckplättchen beim allmählichen Eintrocknen während der mikroskopischen Beobachtung sich fast vollständig in prismatische Krystalle verwandele; später wurde auch gefunden, dass das Gesammtblut vieler Süsswasserfische krystallisationsfähig sei. Funke hat hierüber seine Beobachtungen bereits in Henle's und Pfeufer's Zeitschrift für rat. Med. publicirt. Ich überzeugte mich, dass auch das Pfortaderblut der Pferde ganz ähnliche prismatische Krystalle liefere, als das Milzvenenblut. Dr. Zenker aus Dresden fand, dass in einem Falle von Leuchämie bei enorm vergrösserter Milz das Gesammtblut ganz in der Weise krystallisirbar war, wie sonst nur das Milzvenenblut. Dr. Kunde aus

Berlin sah das Gesammtblut gesunder und kranker Hunde ebenfalls prismatisch krystallisiren.

Die bekannte Entdeckung Reichert's, wonach auf der Decidua trächtiger Meerschweinchen tetraedrische Proteinkrystalle vorkommen sollen, leitete mich auf den Gedanken, dass diese Krystalle mit unsern Blutkrystallen nahe verwandt sein möchten, und in der That fand ich auf der Decidua solcher Thiere dieselben tetraedrischen Krystalle, wie sie auch Kunde aus gewöhnlichem Blute von Meerschweinchen erhielt. Andere als diese Bluttetraeder habe ich auf der Decidua nicht gefunden; ich fand auch das Blut der Mäuse und Kunde das der Ratten tetraedrisch krystallisirend. Letzterer entdeckte aber die eleganteste Krystallisation im Blute der Eichhörnchen; dasselbe liefert nämlich die schönsten und grössten sechsseitigen Tafeln (dem hexagonalen Systeme nicht angehörend), zuweilen sah ich auch wohl ausgebildete sechsseitige rechtwinklig abgestumpfte Säulen.

Es war glaublich, dass vielleicht das Pfortader- und Milzvenenblut dieser Thiere in Prismen krystallisirte, allein ich überzeugte mich, dass wenigstens das Pfortaderblut stets Krystalle von derselben Form liefert, wie das Gesammtblut; hierbei muss ich jedoch bemerken, dass es durchschnittlich minder geneigt zur Krystallisation schien, als das Blut aus andern Venen. Ueberhaupt ist aber sauerstoffreiches, künstlich mit Sauerstoff imprägnirtes Blut krystallisationsfähiger, als kohlensäurereiches. Blut von Vögeln habe ich aber mehrfach modificirter Versuche ungeachtet nicht zur Krystallisation disponiren können, ebensowenig gewöhnliches Menschenblut, Pferdeblut, Rindsblut u. s. w.

So interessant diese Beobachtungen an sich scheinen mögen, so war damit doch eigentlich nicht viel gewonnen, da man eben nur unter dem Deckplättchen jene Krystallisation erzeugen konnte. Es war leicht ersichtlich, dass zur Erlangung solcher Krystalle eine höchst allmähliche Verdunstung einzuleiten sei. Ich construirte daher verschiedene Apparate, durch welche man die Leitung der Verdunstung ziemlich in seine Gewalt bekam; dabei ist aber ein wesentliches Beförderungsmittel der Krystallisation die Zerstörung der Blutkörperchen; denn dass deren Inhalt das Krystallgebende ist, davon überzeugt man sich schon durch die mikroskopische Beobachtung sehr leicht (übrigens krystallisirt das Serum, selbst wenn es eine grosse Zahl Blutkörperchen

enthält, niemals). Wenn auch die Blutkörperchen nicht vollkommen zerstört zu werden brauchen, so müssen doch zur Herstellung jener Krystalle lebhafte endosmotische Strömungen zwischen Blutzelleninhalt und umgebender Flüssigkeit eingeleitet werden. Letztere bewerkstelligt man durch Wasser, besser noch durch Aether oder etwas Alkohol, am besten durch Wasser und Aether. So gemischtes Blut wurde in einen cylindrischen Apparat gebracht, der auf der einen Seite mit Schweinsblase, auf der andern mit einem Caoutchoukplättchen verschlossen war; durch das Caoutchouk liess ich aus wässrigem Spiritus so lange von demselben zutreten, bis das Blut sich zu trüben anfing; dann wurde der Apparat in eine Temperatur von 15 bis 20° C. gebracht; während nun Wasser durch die Blase, Spiritus durch Caoutchouk abdunstete, bildeten sich die schönsten Krystalle (beim Meerschweinchenblut bis zu $^3/_4$ Linien Durchmesser). Indessen bedarf es oft nur einer auf einer Seite mit Blase verschlossenen Caoutchoukröhre, deren andere Oeffnung mit einem Kork versehen ist, welcher von einer Capillarröhre durchbohrt ist, damit der Luftdruck dem Verdunsten durch die Blase kein Hinderniss in den Weg legt. Mit Wasser ausgelaugter Blutkuchen oder Blutkörperchensediment giebt übrigens die schönsten Krystalle.

Die tetraedrischen Krystalle des Meerschweinchenblutes sind in Wasser sehr schwer löslich; trotzdem bietet das Reindarstellen des krystallisirbaren Stoffs mancherlei Schwierigkeiten. Bis jetzt habe ich folgende als die zweckmässigste Methode befunden; die gesammelten Krystalle werden mit Wasser wiederholt geschlemmt, wodurch ein grosser Theil der Hüllen der Blutkörperchen und anderer neben den Krystallen ausgeschiedener Molecüle entfernt wird: allein die klebrigen Hüllen der Blutzellen haften nicht bloss an den Krystallen, sondern sind von diesen auch eingeschlossen; daher sind die Krystalle in Wasser von 40 bis 50° C. zu lösen und zu filtriren; die Flüssigkeit geht bei dieser Temperatur leicht durchs Filter; selbst ziemlich concentrirte Blutkörperchenlösung wird auf diese Weise leicht filtrirbar und von jenen Hüllenmembranen befreit. Das Umkrystallisiren geht übrigens nicht so leicht von Statten, als man wohl erwarten sollte; das Fehlen der Blutkörperchenhüllen, die der Krystallisation als Ansatzpunkt dienen, mag daran theilweise schuld sein.

Obgleich ich bereits mit den reineren Krystallen einige ana-

-lytische Versuche angestellt habe, so ziehe ich doch vor, deren Mittheilung auf eine spätere Zeit zu verschieben, wo ich mit grösseren Mengen und reinerem Material gearbeitet haben werde. Für jetzt nur so viel, dass die Krystalle eine sehr grosse Menge Hydratwasser enthalten und an der Luft sehr schnell verwittern; das Verwittern geschieht aber nicht, indem die Krystalle pulvrig und undurchsichtig werden, sondern indem sie Risse bekommen und dann unregelmässige, hornartig erscheinende Stückchen von muschlichem Bruch bilden. Ihre Lösung gerinnt bei 62 bis 69° C., nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Alkohol, Mineralsäuren und alle andern Agentien, durch welche Proteinkörper sonst präcipitirt zu werden pflegen. Die Krystalle bestehen aus dem eiweissartigen Stoffe und Mineralsubstanz, analog der bekannten Harnzuckerkochsalz-Verbindung.

---

# VIII.

# Ueber einige Bestandtheile des Safrans *Crocus sativus.*

Von

***Bernard Quadrat,***
k. k. Professor der Chemie in Brünn.

(Sitzungsber. der kais. Akademie d. Wissensch.)

Der Safran enthält einen gelben Farbstoff *(Polychroit)*, welcher nach einer älteren Methode durch Ausziehen des wässerigen Extractes mit Weingeist dargestellt wurde. Nach Henry wurde diese fett- und säurehaltende Substanz durch Aether oder Alkalien noch gereinigt.

Ich versuchte Anfangs eine Reindarstellung des Farbstoffes durch Digeriren des im Handel vorkommenden reinen Safrans mit einer sehr verdünnten Kalilauge und nachfolgender Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zu erzielen, worauf der erhaltene rothe Niederschlag mit Wasser, Aether und Alkohol gereinigt wurde.

Ich überzeugte mich jedoch bald, dass diese Methoden kein

reines Präparat liefern, und blieb nach vielen Versuchen bei der folgenden Darstellungsart.

Der Safran wurde vollständig mit Aether ausgezogen und hierauf mit Wasser ausgekocht. Die klare wässrige Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde versetzt und das rothe Bleisalz mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Das in Wasser vertheilte Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und der Niederschlag gut ausgesüsst.

Durch kochenden 40° Alkohol wurde dem Schwefelblei der beigemengte Farbstoff entzogen, der alkoholische Auszug im Wasserbade verdampft. Beim Concentriren bilden sich in dem Maasse, als Alkohol verdampft, schwefelgelbe Krystalle, welche, bei näherer Untersuchung, als reiner Schwefel sich herausstellen.

Die zur Trockene verdampfte Masse wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft.

Die Ausbeute an Farbstoff ist nicht sehr bedeutend.

Der so dargestellte Farbstoff ist ein morgenrothes, geruchloses Pulver, welches im Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Eine Spur einer alkalischen Basis vermehrt seine Löslichkeit in hohem Grade. In Alkohol leicht löslich löst sich der Farbstoff in Aether sehr schwer auf. Dem Lichte ausgesetzt verändert sich der reine Farbstoff erst nach sehr *langer* Zeit. Durch concentrirte Säuren, wie Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure erleidet der Farbstoff verschiedene Veränderungen: concentrirte Schwefelsäure färbt ihn blau, Salpetersäure grün, welche Färbungen bald in andere übergehen; durch concentrirte Salzsäure wird die Flüssigkeit schwärzlich gefärbt unter Abscheidung brauner Flocken. Aus der wässerigen oder alkalischen Lösung des Farbstoffes scheiden verdünnte Mineralsäuren bräunlichrothe Flocken ab, welche jedoch nicht mehr der reine Farbstoff sind. Auch organische Säuren, wie Weinsäure, Gerbsäure und Gallussäure bewirken die Abscheidung rother Flocken.

Verdünnte Lösungen der Alkalien nehmen den Farbstoff sehr leicht auf, bilden salzartige Verbindungen, die im Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Im concentrirten Zustande wirken dieselben bei der Kochhitze des Wassers zerlegend auf den Farbstoff; man erhält bei der Destillation einen flüchtigen, öllichten Körper, welcher neutral reagirt. Dieser ölartige Körper verbreitet einen eigenthümlichen von dem des Safranöls differenten

Geruch, ist specifisch leichter als Wasser, verändert sich aber nach längerer Zeit in eine bräunliche Masse, die im Wasser untersinkt.

Wird der reine Farbstoff auf 120° erhitzt, so wird derselbe schwärzlich braun, bei 150° rothglänzend, bei 180° rothbraun unter Aufblähen und zerlegt sich gänzlich über 200° erhitzt.

Der Farbstoff enthält keinen Stickstoff.

Zur Verbrennung wurde der Farbstoff bei 100° getrocknet, und mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt.

0,346 Grm. Substanz gaben
0,6919 „ Kohlensäure und
0,1855 „ Wasser.

Die Analyse ergiebt für die procentische Zusammensetzung

54,54 Kohlenstoff,
5,96 Wasserstoff,
39,50 Sauerstoff.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel:

| | Rechnung. | Versuch. |
|---|---|---|
| $C_{20}$ | — 54,30 | 54,54 |
| $H_{13}$ | — 5,88 | 5,96 |
| $O_{11}$ | — 39,82 | 39,50 |

Die wässerige Lösung des Farbstoffs giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyde einen rothen Niederschlag, mit Kupferoxydsalzen einen grünen; eben so erfolgen gelbe Niederschläge bei Zusatz von Kalk- oder Barytwasser.

Zur Darstellung eines Bleisalzes wurde die wässerige Lösung des Farbstoffes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, der morgenrothe Niederschlag ausgewaschen und bei 100° getrocknet,

Es gaben: 0,472 Grm. Bleisalz,
0,283 „ Bleioxyd = 59,96 p. C. Bleioxyd.

Daraus berechnet sich das Atomgewicht mit 537,5.

Ferner wurden 1,0775 Gr. Bleisalz mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt, und es wurden

0,8615 Grm. Kohlensäure und
0,224 „ Wasser erhalten.

Diese Zahlen entsprachen:

21,81 p. C. Kohlenstoff,
2,31 „ Wasserstoff.

Aus diesen Daten berechnet sich folgende Formel:

| | Rechnung. | | Versuch. |
|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 120 | 21,55 | 21,81 |
| $H_{13}$ | 13 | 2,33 | 2,31 |
| $O_{11}$ | 88 | 15,80 | 15,92 |
| 3PbO | 334,8 | 60,32 | 59,96 |
| Atom | 555,8 | | |

Atom gefunden 537,5.

Nach Abzug des Bleioxydes resultirt:

| | | |
|---|---|---|
| $C_{20}$ | 54,30 | 54,47 |
| $H_{13}$ | 5,88 | 5,77 |
| $O_{11}$ | 39,82 | 39,76 |

Ausser dem abgehandelten Farbstoffe findet sich im Safran ein flüchtiges Oel, welchem er seinen eigenthümlichen Geruch verdankt. Durch einfache Destillation mit Wasser erhält man ein gelbes Oel, welches specifisch leichter als Wasser ist, einen angenehmen Geruch besitzt, nach kurzer Zeit sich in eine weissliche Masse verwandelt, die in Wasser gebracht, untersinkt.

Beim Verdunsten eines ätherischen Auszuges des Safrans erhält man einen gelblichen, fetten Körper, welcher mit heissem Wasser behandelt beim Erkalten eine schneeweisse Masse liefert, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 48° C. liegt. Dieser fette Körper löst sich in kochendem Alkohol, und krystallisirt zum Theil beim Erkalten heraus, ein anderer Theil (Oelsäure?) bleibt in Alkohol gelöst. Es gelingt auch, durch blosses Auskochen des Safrans mit absolutem Alkohol und Erkaltenlassen der Flüssigkeit feine Krystalle dieses Körpers zu erhalten.

Ausser dem Farbstoffe, Oel und Fett enthält der Safran Traubenzucker und eine, wie vorläufige Untersuchungen wahrscheinlich machen, neue Säure.

Beim Verbrennen liefert der Safran eine alkalisch reagirende Asche, welche Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselerde, Phosphorsäure, Chlormetalle, Kalk, Bittererde, Kali und Natron enthält. Vorwiegender als Kalkerde findet sich in der Asche die Bittererde.

Der Safran hinterlässt, einem Versuche zu Folge, 8,93 p. C. Asche.

Mit der Untersuchung der Zerlegungsproducte des Farbstoffes des fetten Körpers und der Säure bin ich so eben beschäftigt.

# IX.
# Notiz über *Richardsonia scabra*.

Von
**Fr. Rochleder** und Dr. **Fr. Willigk.**

(Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissensch.)

Wir verdanken der Güte des Herrn Prof. Kosteletzky eine Quantität von Kraut und Wurzeln dieser in die Familie der Rubiaceen gehörigen Pflanze, die er im botanischen Garten cultivirte.

Wir führen hier bloss jene Versuche an, welche die Anwesenheit der Citronsäure in allen Theilen dieser Pflanze nachweisen. Ausser den allgemeinen Bestandtheilen der Pflanzen sind in der Richardsonia noch der brechenerregende Stoff, das Emetin, und eine Säure aus der Classe der Gerbstoffe enthalten.

Wir kommen auf die Zusammensetzung und anderweitigen Verhältnisse dieser Substanzen in einer eigenen Abhandlung zurück.

Das Kraut der Richardsonia wurde zerschnitten und mit Wasser ausgekocht. Das filtrirte braune Decoct wurde mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, wodurch ein schmutzig-braungelber Niederschlag entstand. Die darüber stehende Flüssigkeit war hellweingelb. Mit einer Lösung von 3basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, entsteht in letzterer ein lebhaft citrongelber Niederschlag, der seine Farbe einem Gehalte an einem Bleisalz der Gerbsäure verdankt. Er wurde mit Weingeist angerührt, mit Schwefelwasserstoff versetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt war und dann mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, dann in eine grosse Menge Wasser eingetragen und zum Sieden erhitzt. Es bleibt ein bräunliches basisches Salz zurück, die davon abfiltrirte wässrige Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Alkohol einen weissen Niederschlag in voluminösen Flocken. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt und bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet.

0,7065 Substanz gaben 0,4165 $CO_2$ und 0,106 Aq.
0,5000 „ „ 0,315 PbO.
0,5480 „ „ 0,3455 PbO.

Diess entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

| | | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 56 Aeq. | Kohlenstoff | 4200,0 | 15,88 | 16,07 | |
| 33 „ | Wasserstoff | 412,5 | 1,56 | 1,65 | |
| 51 „ | Sauerstoff | 5100,0 | 19,28 | 19,08 | |
| 12 „ | Bleioxyd | 16734,0 | 63,28 | 63,20 | 63,04 |
| | | 26446,5 | 100,00 | 100,00 | |

$$C_{56}H_{33}O_{51} + 12PbO = C_{12}H_5O_{11}, 3PbO, HO + 2(C_{12}H_5O_{11}\left\{\begin{matrix}2PbO\\HO\end{matrix}\right\} + 5(C_4H_3O_3, PbO).$$

Der oben erwähnte graubraune Niederschlag, den essigsaures Bleioxyd in der wässrigen Abkochung des Krautes hervorbringt, wurde mit verdünnter Essigsäure ausgekocht, die von dem ungelösten Theile abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Es entsteht ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag, der in Alkohol vertheilt, durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Die Flüssigkeit, vom Schwefelblei abfiltrirt, wurde mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die so erhaltene Flüssigkeit mit wässriger Bleizuckerlösung so lange versetzt, als der Niederschlag, der sich bildete, rein weiss erschien. Bei 100° C. getrocknet, gab derselbe folgende Zusammensetzung:

0,4801 Substanz gaben 0,2635 $CO_2$ und 0,0602 Aq.
0,384 „ „ 0,2515 PbO.
0,370 „ „ 0,2425 PbO.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

| | | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 56 Aeq. | Kohlenstoff | 4200,0 | 15,21 | 14,96 | |
| 31 „ | Wasserstoff | 387,5 | 1,40 | 1,39 | |
| 49 „ | Sauerstoff | 4900,0 | 17,74 | 18,16 | |
| 13 „ | Bleioxyd | 18128,5 | 65,65 | 65,49 | 65,54 |
| | | 27616,0 | 100,00 | 100,00 | |

$$C_{56}H_{31}O_{49} + 13PbO = 2(C_{12}H_5O_{11}, 3PbO) + C_{12}H_5O_{11}\left\{\begin{matrix}2PbO\\HO\end{matrix}\right. + 5(C_4H_3O_3, PbO).$$

Es scheint uns überflüssig, noch mehr Salze von ähnlicher Zusammensetzung hier anzuführen, die aus dem Kraute der Richardsonia dargestellt wurden.

Die Wurzel dieser Pflanze wurde, in Stücke zerschnitten, mit Weingeist ausgezogen. Das wenig gefärbte Infusum wurde filtrirt und mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit nach Verjagen des überschüssigen Hydrothions mit einer Lösung von 3basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entstand in der farblosen Flüssigkeit ein weisser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet wurde.

0,719 Salz gaben 0,258 $CO_2$ und 0,0676 Aq.
0,7397 Substanz „ 0,6137 PbO.
0,7305 „ „ 0,5635 PbO.

entsprechend folgender Zusammensetzung:

| | | | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 56 | Aeq. | Kohlenstoff | 4200,0 | 9,73 | 9,77 | |
| 33 | „ | Wasserstoff | 412,5 | 0,95 | 1,04 | |
| 51 | „ | Sauerstoff | 5100,0 | 11,81 | 11,87 | |
| 24 | „ | Bleioxyd | 33468,0 | 77,51 | 77,32 | 77,13 |
| | | | 43180,5 | 100,00 | 100,00 | |

$$C_{56}H_{33}O_{51} + 24PbO = 3(C_{12}H_5O_{11}, 3PbO, HO) + 5(C_4H_3O_3, 3PbO).$$

Ein Theil der Salze, wovon diese verschiedenen Analysen angestellt waren, wurde unter Wasser durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, und die concentrirte Flüssigkeit in einer mit Papier bedeckten flachen Schale sich selbst überlassen. Nach längerer Zeit bildeten sich schöne Krystalle von Citronsäure. Sie wurden gepulvert und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, analysirt.

I. 0,249 Säure gaben 0,3425 $CO_2$ und 0,100 Aq.
II. 0,2785 „ „ 0,3805 $CO_2$ „ 0,1105 Aq.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

| | | | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | Aeq. | Kohlenstoff | 900,0 | 37,50 | 37,51 | 37,27 |
| 8 | „ | Wasserstoff | 100,0 | 4,16 | 4,45 | 4,41 |
| 14 | „ | Sauerstoff | 1400,0 | 58,34 | 58,04 | 58,32 |
| | | | 2400,0 | 200,00 | 100,00 | 100,00 |

Die *Richardsonia scabra* enthält diesen Versuchen zu Folge eine nicht unansehnliche Menge von Citronsäure in allen ihren Theilen, sie kömmt in dieser Beziehung mit den Stellaten, der *Rubia tinctorum, Asperula odorata,* überein.

Die Eigenschaft des essigsauren Bleioxydes, Doppelverbindungen mit andern Bleioxydsalzen einzugehen, ist schon lange bekannt, man kennt solche Verbindungen von essigsaurem Bleioxyd mit benzoesaurem, chinovasaurem etc. Bleioxyd. In seiner Abhandlung über die Citronsäure erwähnt Heldt, dass beim Auflösen von 3basisch-citronsaurem Bleioxyd in Salpetersäure und Erkalten zwar 2basisch-citronsaures Salz krystallisire, aber dass eine gewisse Menge von salpetersaurem Bleioxyd sich darin befinde, die durch Auswaschen nicht entfernt werden könne. Es giebt also auch eine Verbindung von citronsaurem mit salpetersaurem Bleioxyd.

Wir haben zur Controle reine, käufliche Citronsäure in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung in Wasser gefällt, den gewaschenen Niederschlag bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet.

0,3875 Substanz gaben 0,209 $CO_2$ und 0,0525 Aq.
0,480 Salz „ 0,3146 PbO.
0,3774 Salz „ 0,2470 PbO.

Diess entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

| | | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 72 Aeq. | Kohlenstoff | 5400,0 | 14,90 | 14,71 | |
| 42 „ | Wasserstoff | 525,0 | 1,45 | 1,50 | |
| 66 „ | Sauerstoff | 6600,0 | 18,22 | 18,11 | |
| 17 „ | Bleioxyd | 23706,5 | 65,43 | 65,68 | 65,55 |
| | | 36231,5 | 100,00 | 100,00 | |

Dieses Salz wurde auf einen Gehalt an Essigsäure geprüft, es wurde in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in eine Retorte gegeben und destillirt, mit der Vorsicht, dass durch Spritzen nichts von dem Inhalte der Retorte in die Vorlage gelangen konnte. Das Destillat, was Schwefelwasserstoff hielt, wurde mit reinem kohlensauren Bleioxyd zusammengebracht, filtrirt und eingedampft. Es krystallisirte der Bleizucker in ausgebildeten Krystallen, die bei Zusatz von Schwefelsäure Essigsäure gaben.

Ausser der Citronsäure scheint in dem Kraute der Richardsonia noch etwas Aconitsäure enthalten zu sein, worüber uns fortgesetzte Versuche Gewissheit verschaffen werden.

# X.

# Untersuchung der Königs-Chinarinde.

Von

**Robert Schwarz.**

(Sitzungsber. d. kaiserl. östr. Akad. d. Wissensch.)

Diese Rinde, welche von *Cinchona lancifolia Mutis* herstammen soll, enthält zwei Basen, das Cinchonin und Chinin, und drei Säuren, die Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinovasäure. Von einem Zersetzungsproducte der Chinagerbsäure, dem Chinaroth, hat sie eine eigenthümliche röthlichgelbe Farbe. Das Cinchonin und Chinin so wie die Chinasäure sind öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welche die Ausmittelung ihrer Zusammensetzung zum Zwecke hatten. Ueber die Zusammensetzung der Chinagerbsäure und des Chinaroth ist bis jetzt nichts bekannt.

Wird die zerkleinerte Rinde mit Wasser ausgekocht, so kann man alle genannten Stoffe in diesem wässerigen Auszuge nachweisen. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann die Chinasäure und Chinagerbsäure vollständig der Rinde entzogen werden, nicht so das Chinaroth und die Chinovasäure, von welchen beiden Stoffen die Hauptmasse ungelöst in der Rinde zurückbleibt. Wird dagegen die mit Wasser erschöpfte Rinde mit salzsäurehaltigem Weingeist übergossen, so löst sich in diesem die ganze Menge Chinovasäure und das aus seinen Verbindungen durch die Salzsäure ausgeschiedene Chinaroth in dem Weingeiste auf, der dabei eine dunkelrothe Farbe annimmt.

## *Chinovasäure.*

Wie eben erwähnt wurde, ist in dem wässrigen Decoct der Chinarinde von dieser Säure nur eine ganz geringe Quantität enthalten, die grössere Menge befindet sich in der mit Wasser ausgekochten Rinde. Es geht daraus hervor, dass sich die Chinovasäure in der Chinarinde wenigstens der grössten Menge nach im freien Zustande befindet, indem sie im Wasser beinahe ganz unlöslich ist. Durch Kochen der mit Wasser von allen löslichen Theilen befreiten Rinde mit einer dünnen Kalkmilch und Filtriren

des erhaltenen Decocts erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei Zusatz von Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Chinovasäure in Form von gelatinösen Flocken fallen lässt. Man erhält auf diese Weise aus den echten Chinarinden eine Quantität von Chinovasäure, die nicht geringer ist als jene, welche man auf dieselbe Weise aus der Rinde der *China nova* darstellen kann.

Um die Chinovasäure rein zu erhalten, wird das in Wasser gelöste Kalksalz derselben mit Thierkohle behandelt und die durch die Kohle entfärbte filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure zersetzt.

Der gelatinöse Niederschlag wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr getrübt ward. Bei 100° C. getrocknet gab die so dargestellte Säure bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,3000 Gr. Subst. gaben 0,758 Gr. Kohlens. u. 0,239 Gr. Wasser.
II. 0,3165 „ „ „ 0,7985 „ „ „ 0,2535 „ „

In 100 Theilen:

| | Berechnet. | | Gefunden. I. | Gefunden. II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 72 | 68,57 | 68,90 | 68,80 |
| $H_9$ | 9 | 8,57 | 8,85 | 8,87 |
| $O_3$ | 24 | 22,86 | 22,25 | 22,33 |
| | 105 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Alle Eigenschaften dieser dargestellten Substanz so wie ihre Zusammensetzung beweisen zur Genüge die Identität dieses Bitterstoffes mit der Chinovasäure oder dem sogenannten Chinovabitter, welches in der Chinarinde fertig gebildet enthalten ist und aus der Caincasäure (in der Wurzelrinde der Chiococca racemosa) künstlich dargestellt werden kann. Die Angaben von Winkler über das Vorkommen der Chinovasäure in den echten Chinarinden erhalten hierdurch ihre Bestätigung.

## *Chinagerbsäure.*

Die ersten Versuche zur Reindarstellung dieser Säure wurden von Berzelius angestellt. Ich habe im Verlaufe meiner Untersuchung diese Versuche wiederholt und mich dabei überzeugt, dass es vortheilhafter ist, bei der Darstellung die Anwendung der Bittererde zu umgehen. Die Eigenschaften, welche

Berzelius von der Chinagerbsäure angiebt, stimmen so vollkommen mit denen überein, welche ich an diesem Körper beobachtet habe, dass ich eine wiederholte Aufzählung derselben für überflüssig erachte. Die Hauptschwierigkeit, welche man bei der Untersuchung dieser Säure zu überwinden hat, ist, die Neigung der Säure, Sauerstoff aufzunehmen, so dass es kaum gelingt, eine Säure zu erhalten, welche nicht eine gewisse Menge Sauerstoff absorbirte.

Es giebt kaum eine Substanz, welche sich so schnell mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft verbindet, als der Gerbstoff in den Chinarinden. Diese Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen kommt in noch viel höherem Grade der Verbindung der Gerbsäure mit Alkalien und alkalischen Erden in feuchtem Zustande zu, so zwar, dass die chinagerbsauren Alkalien ähnlich den Verbindungen der Pyrogallussäure zu eudiometrischen Versuchen zu benutzen wären.

Zerstossene Chinarinde wurde mit Wasser ausgekocht, durch Leinwand geseiht, und mit etwas gebrannter Magnesia versetzt, die etwas Chinaroth annahm und sich braunroth färbte. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen braunrothen Niederschlag, der unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit lieferte, mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, einen braunrothen Niederschlag, welcher in Essigsäure gelöst wurde, wobei ein grosser Theil desselben ungelöst blieb. In dem Schwefelblei bleibt bei dieser Behandlung Chinovasäure mit etwas Chinaroth zurück. Der grösste Theil von letzterem bleibt mit etwas Bleioxyd verbunden bei dem Behandeln mit Essigsäure ungelöst. Die essigsaure Lösung giebt mit Ammoniak versetzt einen schön lichtgelben Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und sodann durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche jetzt vollkommen frei von Gummi ist, wurde durch Zusatz von etwas alkoholischer Bleizuckerlösung von etwas Schwefelwasserstoff befreit und vom Schwefelblei abfiltrirt.

Durch einen weiteren Zusatz einer alkoholischen Bleizuckerlösung entsteht ein lichtgelber Niederschlag, der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure in luftleeren Raum gebracht wurde. Es wurde dabei, um eine Oxydation auf Kosten

der geringen Menge der nach dem Auspumpen zurückgebliebenen atmosphärischen Luft zu verhindern, ein breiförmiges Gemenge von Eisenvitriol und Kalihydrat in die Glocke gebracht. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Zahlen:

0,3710 Gr. Subst. gaben 0,3525 Kohlens. u. 0,0715 Gr. Wasser,
0,3440 „ „ „ 0,1840 Bleioxyd.

Nach Abzug des Bleioxyds erhält man hieraus:

In 100 Theilen:

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{28}$ | 168 | 55,81 | 55,70 |
| $H_{13}$ | 13 | 4,31 | 4,60 |
| $O_{15}$ | 120 | 39,88 | 39,70 |
| | 301 | 100,00 | 100,00 |

Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes selbst wird nahezu durch die Formel $C_{28}H_{13}O_{15} + 3PbO$ ausgedrückt. Diese Formel lässt sich zusammengesetzt betrachten aus $(C_{14}H_6O_8, 2PbO) + (C_{14}H_6O_7PbOHO)$.

Denken wir uns das Bleioxyd in diesem Salze ersetzt durch aequivalente Mengen Wasser, so haben wir für die Zusammensetzung des Hydrats der Chinagerbsäure $C_{14}H_6O_7 + 2HO = C_{14}H_8O_9$.

Um das Hydrat der Chinagerbsäure zu erhalten, wird reines chinagerbsaures Bleioxyd unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure neben einem befeuchteten Gemenge von Eisenvitriol und Kalihydrat verdunsten gelassen. Es blieb nach dem Verdunsten eine aufgeblähte, zerreibliche, gelbe stark hygroskopische beim Reiben elektrische Masse zurück von zusammenziehendem säuerlichen Geschmacke. Wie die folgende Analyse zeigt, hatte diese Säure in der kurzen Zeit, wo sie behufs der wiederholten Erneuerung der Schwefelsäure unter der Glocke mit Luft in Berührung kam, eine gewisse Menge von Sauerstoff aufgenommen, während ein Theil derselben in noch unverändertem Zustande zurückblieb.

0,3425 Gr. Substanz gaben 0,5620 Kohlensäure und 0,1695 Wasser.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{42}$ | 252 | 44,84 | 44,75 |
| $H_{30}$ | 80 | 5,33 | 5,49 |
| $O_{35}$ | 280 | 49,83 | 49,76 |
| | 562 | 100,00 | 100,00 |

Die Formel $C_{42}H_{30}O_{35}$ lässt sich zerlegen in $2(C_{14}H_{10}O_{12}) + C_{14}H_{10}O_{11}$. Es haben demnach zwei Drittheile der Gerbsäure Sauerstoff aufgenommen, während ein Drittheil in unverändertem Zustande geblieben war.

Die Formel $C_{14}H_{10}O_{11}$ ist $= C_{14}H_6O_7 + 2HO + 2$ aq. Diese letzten zwei Aequivalente Wasser, welche aus dem Hydrat der Chinagerbsäure im luftleeren Raume nicht zu entfernen waren, wurden durch Erwärmen der Chinagerbsäure bei 100° C. in einem Strom von Kohlensäure-Gas auszutreiben versucht. Die dunkelrothe Färbung, welche die Substanz annahm, zeigte, dass hiebei eine Zersetzung stattgefunden hatte, was noch dadurch bewiesen wird, dass diese Säure beim Zusammenbringen mit Wasser sich nur theilweise auflöste, zum grossen Theile aber ihre Löslichkeit verloren hatte und als rothbraune harzartige Masse zurückblieb. Wird eine wässerige Lösung der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure zusammengebracht, so wird, wie schon Berzelius angegeben hat, die Säure dadurch gefällt. Vermischt man eine concentrirte wässrige Lösung der Chinagerbsäure mit etwas Salzsäure und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, so wird die Gerbsäure vollständig zerlegt und es scheidet sich ein schön rothgefärbtes Zersetzungsproduct in Flocken aus, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten mit lauchgrüner Farbe löst.

Wenn die Chinagerbsäure der trockenen Destillation unterworfen wird, so entwickelt sich ein äusserst schwacher Geruch nach Carbolsäure. Das Destillat, mit Wasser verdünnt, giebt alle Reactionen, welche die Phensäure nach R. Wagner characterisiren; so z. B. bringt eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid eine schön grüne Färbung ohne Niederschlag hervor, die auf Zusatz von Ammoniak in eine rothe übergeht. Eben so absorbirt diese wässrige Flüssigkeit auf Zusatz von einem Alkali mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft. Zieht man die Formel der Phensäure $C_{12}H_6O_4$ von der Formel der Chinagerbsäure $C_{14}H_8O_9$ ab, so bleiben zwei Aequivalente von Wasser

und die Elemente von einem Aequivalent Oxalsäure übrig, die unter diesen Umständen in Form von einem Aequivalent Oxalsäure oder, was dasselbe ist, von einem Aequivalent Kohlenoxyd und Kohlensäuregas austreten können, wie folgendes Schema zeigt:

$$\begin{array}{r} C_{14}H_8O_9 \\ -C_{12}H_6O_4 \\ \hline H_2O_5 \\ C\,..\,O \\ C\,..\,O_2 \end{array}$$

Wenn sich bei der trocknen Destillation von Chinagerbsäure in der That Phensäure bilden sollte, was durch weitere Versuche mit Sicherheit noch festzusetzen ist, so würde diess auf eine nahe Beziehung in der Constitution zwischen der Chinagerbsäure und Chinasäure hindeuten, welche letztere bei der trocknen Destillation nach Wöhler's Untersuchungen nebst andern Producten Carbolsäure liefert. Bevor ich zu der Beschreibung der Versuche übergehe, die ich zur Darstellung des Chinaroth aus der Chinarinde unternommen habe, will ich einige Producte erwähnen, die in Hinsicht ihrer Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung eine grosse Uebereinstimmung mit dem Chinaroth zeigen und über die Bildung des Chinaroth aus der Chinagerbsäure Aufschluss zu geben geeignet sind. Eine Verbindung von reiner Chinagerbsäure mit Bleioxyd wurde statt im Vacuum bei 100° C. getrocknet. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Zahlen:

0,5095 Gr. Substanz gaben 0,4095 Gr. Kohlensäure und 0,1030 Gr. Wasser.

0,4550 Gr. Substanz gaben 0,2470 Gr. Bleioxyd.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet nach Abzug des Bleioxydes:

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 72 | 47,67 | 47,92 |
| $H_7$ | 7 | 4,63 | 4,85 |
| $O_9$ | 72 | 47,70 | 47,23 |
| | 151 | 100,00 | 100,00 |

Eine wässrige Lösung von reiner Chinagerbsäure der Luft ausgesetzt, gab bei Zusatz von Wasser eine Trübung, und es schied sich eine rothbraun gefärbte Substanz aus, welche mit

Wasser gewaschen bei 100° C. getrocknet und bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte:

0,2090 Gr. Substanz gaben 0,4245 Gr. Kohlensäure und 0,1070 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{36}$ | 216 | 55,38 | 55,35 |
| $H_{22}$ | 22 | 5,64 | 5,68 |
| $O_{19}$ | 152 | 38,98 | 38,97 |
| | 390 | 100,00 | 100,00 |

Die Formel $C_{36}H_{22}O_{19}$ lässt sich zerlegen in $3(C_{12}H_7O_6)+HO$. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der wässrigen Flüssigkeit, welche von dem oben beschriebenen Körper abfiltrirt war, entstand ein roth gefärbter Niederschlag, der mit dem vorhergehenden sehr viel Aehnlichkeit hatte und sich in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich zeigte, und bei 100° C. getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,3255 Gr. Substanz gaben 0,4640 Gr. Kohlensäure und 0,141 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 72 | 38,91 | 38,87 |
| $H_9$ | 9 | 4,86 | 4,81 |
| $O_{13}$ | 104 | 56,23 | 56,32 |
| | 185 | 100,00 | 100,00 |

Dieser Körper lässt sich als ein Hydrat betrachten. $C_{12}H_9O_{13} = C_{12}H_7O_{11}+2HO$.

Nach dieser Anschauungsweise hätten wir hier drei Verbindungen, die auf zwölf Aequivalente Kohlenstoff und sieben Aequivalente Wasserstoff 6, 9 und 11 Aequivalente Sauerstoff enthalten, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$3(C_{12}H_7O_6)+HO$$
$$C_{12}H_7O_9$$
$$C_{12}H_7O_{11}+2HO.$$

Drücken wir die Zusammensetzung des Hydrats der Chinagerbsäure durch die Formel $C_{14}H_8O_9$ aus und ziehen hievon die Formel des sauerstoffärmsten Oxydationsproductes $= C_{12}H_7O_6$ ab, so bleibt die Formel der wasserfreien Ameisensäure $C_2HO_3$ übrig. Wenn daher zu dem Aequivalente der Chinagerbsäure 2 Aequivalente Sauerstoff treten, so kann dieselbe ein

Aequivalent Wasser, zwei Aequivalente Kohlensäure und ein Aequivalent Sauerstoff und den oben beschriebenen Körper $C_{12}H_7O_6$ liefern, der durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in $C_{12}H_7O_{11}$ übergehen kann. Die Bildung von Kohlensäure gleichzeitig mit der von Chinaroth ist schon von **Berzelius** nachgewiesen worden. Ich will jetzt zu der Beschreibung jener Versuche übergehen, die ich zur Darstellung des Chinaroth und zur Ausmittlung seiner Zusammensetzung angestellt habe.

### *Chinaroth.*

Es wurde gepulverte Chinarinde, welche von den im Wasser löslichen Substanzen durch Auskochen befreit war, mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, die stark rothbraun gefärbte Flüssigkeit liess mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt Chinovasäure und Chinaroth in voluminösen rothbraunen Flocken fallen.

Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und mit dünner Kalkmilch zum Kochen erhitzt, das Chinaroth geht hiebei eine in Wasser unlösliche Verbindung mit Kalk ein, während der chinovasaure Kalk sich in Wasser löst. Die mit heissem Wasser ausgewaschene Verbindung des Chinaroths mit Kalk wurde mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt und auf ein Filter gebracht, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd nicht mehr trübte. Das Chinaroth, dem auf diese Weise der Kalkgehalt entzogen war, wurde abermals in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Salzsäure daraus niedergeschlagen, mit Wasser vollkommen ausgewaschen, in Weingeist gelöst und die von einigen Flocken abfiltrirte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Chinaroth stellte nach dem Trocknen eine chocoladenbraune im Wasser fast unlösliche Masse dar, die sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe in grosser Menge mit Leichtigkeit löst. Bei 100° C. getrocknet gab dieser Körper bei der Analyse folgende Resultate:

0,3455 Gr. Substanz gaben 0,6795 Gr. Kohlensäure und 0,167 Gr. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht diess folgender Zusammensetzung:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | 72 | 53,33 | 53,63 |
| $H_7$ | 7 | 5,19 | 5,36 |
| $O_7$ | 56 | 41,48 | 41,01 |
| | 135 | 100,00 | 100,00 |

Die Chinagerbsäure $C_{14}H_8O_9$ muss 3 Aequivalente Sauerstoff aufnehmen um 1 Aequivalent von diesem Chinaroth und 2 Aequivalente Kohlensäure und 1 Aequivalent Wasser bilden zu können. Wird eine Lösung von Chinagerbsäure mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt und in einer Glasröhre mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht, so wird das Volumen der Luft durch Absorption von Sauerstoff rasch vermindert. Hat die Absorption ihr Ende erreicht, so entwickelt sich auf Hinzubringen einiger Tropfen Schwefelsäure, Kohlensäuregas, welches dem Volumen nach bedeutend weniger beträgt, als die absorbirte Menge von Sauerstoff, und dabei scheiden sich aus der Flüssigkeit Flocken einer rothbraunen Materie, eingeschlossenem (?) Chinaroth, aus. Eben diese Fähigkeit der Gerbsäure in Verbindung mit irgend einer Base Sauerstoff aufzunehmen ist Ursache, der es zugeschrieben werden muss, dass in der Chinarinde eine so kleine Menge von Chinagerbsäure und eine verhältnissmässig grosse Menge Chinaroth enthalten ist, und selbst von dieser geringen Menge von Chinagerbsäure verliert man eine namhafte Quantität, wenn man versucht, sie darzustellen, indem sie grösstentheils in Chinaroth übergeht, während man, um sie von den übrigen Bestandtheilen zu trennen, eine Reihe von Operationen mit ihr vorzunehmen genöthigt ist. Der Schwierigkeit, eine grössere Menge von Chinagerbsäure im reinen und unveränderten Zustande sich zu verschaffen, ist es allein zuzuschreiben, dass die vorstehenden Versuche, die noch so manches zu wünschen übrig lassen, nicht vervielfältigt und weiter ausgedehnt wurden. Um die kleine Menge der Chinagerbsäure, mit welcher die obigen Versuche angestellt wurden, zu erhalten, mussten 48 Pfund Chinarinde in Arbeit genommen werden.

Die vorliegende Arbeit ist in dem Laboratorium des Herrn Professor Rochleder ausgeführt worden.

# XI.
# Ueber die Wurzel der *Rubia tinctorum*.

Von
Prof. **Rochleder**.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. z. Wien v. 11. Decbr. 1852.)

*Zweite Abhandlung.**)

Ich habe in der ersten Abhandlung unter dem Namen Ruberythrinsäure eine Substanz beschrieben, welche sich durch ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien auszeichnet, durch deren Einwirkung sie sich in Zucker und Alizarin spaltet. Die Substanz war zur Analyse im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Ich habe aus Gründen, die ich weiter unten auseinandersetzen werde, vermuthet, dass die bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum getrocknete Substanz noch Wasser enthalte und eine neu dargestellte Menge derselben bei 100° C. getrocknet.

Herr R. Schwarz erhielt bei der Analyse derselben von 0,2365 Substanz 0,4720 Kohlensäure, d. i. 54,42 p. C. Kohlenstoff. Die im Vacuo getrocknete Substanz gab 54,54 p. C. Kohle. Es lässt sich also bei 100° C. aus der Ruberythrinsäure kein Wasser weiter austreiben.

Ich habe mich vergebens bemüht, die Spaltung der Ruberythrinsäure in Alizarin und Zucker durch Emulsin zu bewerkstelligen, die Säure blieb unverändert. Dieses negative Resultat, bei Anwendung des Fermentes der Mandeln ist natürlich kein Beweis, dass nicht im Krapp oder andern Pflanzen Fermente enthalten sein können, welche diese Spaltung mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Ich habe es für ganz überflüssig gefunden, Versuche über die Zusammensetzung des Alizarin und Purpurin anzustellen, da diese beiden Stoffe durch die Arbeiten von Schunk, Debus, Strecker und Wolff ohnedies genauer gekannt sind, als es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel der Fall war.

---

*) Vgl. d. Journ. LV, 385.

Ich halte es nicht für überflüssig, auf den in die Augen fallenden Zusammenhang hinzuweisen, der zwischen dem Alizarin und einem Stoffe zu bestehen scheint, den ich vor neun Jahren gemeinschaftlich mit Herrn Heldt aus *Parmelia parietina* dargestellt und Chrysophansäure genannt habe. Nach den jetzt geltenden Atomgewichten*) berechnet, ist die Zusammensetzung dieser Säure nach den damals angestellten Analysen**) folgende:

| | | | Berechnet. | | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | Aeq. | Kohlenstoff | 1500,0 | 68,18 | 67,91 | 68,10 |
| 8 | „ | Wasserstoff | 100,0 | 4,55 | 4,56 | 4,60 |
| 6 | „ | Sauerstoff | 600,0 | 27,27 | 27,53 | 27,30 |
| | | | 2200,0 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Dieser Farbstoff wurde später von Schlossberger und Döpping in der Wurzel der Rhabarber gefunden und mit denselben Resultaten analysirt.

Die Formel $C_{20}H_8O_6$ lässt sich, wie schon damals bemerkt wurde, betrachten als Naphtalin $C_{20}H_8$ mehr 6 Aeq. Sauerstoff. Als Hydrat betrachtet, ist seine Formel $C_{20}H_7O_5 + HO$. Dieser Formel nach unterscheidet sich die Chrysophansäure von dem Alizarin durch ein Aequivalent Wasserstoff, das sie mehr, und ein Aequivalent Sauerstoff, das sie weniger enthält als letzteres. $C_{20}H_7O_5 = C_{20}H_6O_6 + H - O$. Demnach bestünde derselbe Zusammenhang zwischen Chrysophansäure und Alizarin wie zwischen Aldehyd und Essigsäure.

Der nahe Zusammenhang, der durch die Zusammensetzung angedeutet wird, erhält noch weiter in hohem Grade Wahrscheinlichkeit durch die grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Körper. Ich setze zur leichteren Uebersicht die entsprechenden Eigenschaften beider Stoffe neben einander.

| *Chrysophansäure.* | *Alizarin.* |
|---|---|
| Goldgelbe Nadeln. | Orangegelbe Nadeln. |
| Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig. | Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig. |

*) C = 75; H = 12,5.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie von F. Wöhler und J. Liebig, Band XLVIII, p. 13.

| *Chrysophansäure.* | *Alizarin.* |
| --- | --- |
| Beinahe unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser. | Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser. |
| Mit intensiv-gelber Farbe in Alkohol und Aether löslich. | Mit dunkelgelber Farbe in Alkohol und Aether löslich. |
| Mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, ohne Zersetzung. Durch Zusatz von Wasser aus der schwefelsauren Lösung in gelben Flocken unverändert fällbar. | Löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung lässt auf Zusatz von Wasser das Alizarin unverändert in gelben Flocken fallen. |
| Löslich in Kali und Natronlösung mit prachtvoll rother Farbe. Die Lösungen werden durch Säuren unter Abscheidung gelber Flocken entfärbt. | Löslich in Kalilauge mit prachtvoll rother Farbe in durchfallendem, veilchenblauer Farbe in reflectirtem Lichte. Die Lösung wird durch Säuren unter Fällung gelber Flocken entfärbt. |
| Die Auflösung in Ammoniak ist blutroth. | Die ammoniakalische Lösung ist purpurroth. |
| Die trockene Verbindung mit Kali ist indigblau. | Die Kali- und Baryt-Verbindung ist dunkelviolett. |

Das Bleisalz der Chrysophansäure ist zinnoberroth wie das Bleisalz der Rnberythrinsäure. Die alkalischen Lösungen der Chrysophansäure sind von denen des Purpurin nicht zu unterscheiden.

Die Zahlen, welche Debus bei der Analyse des Purpurin und der Bleiverbindung desselben erhielt, führten ihn zur Formel $C_{15}H_5O_5$ und $C_{15}H_4O_4$, PbO. Strecker und Wolff berechnen dafür die Formeln $C_{18}H_6O_6$ und $5(C_{18}H_5O_5) + 6PbO = 4(C_{18}H_5O_5, PbO) + C_{18}H_5O_5, 2PbO$.

Das Purpurin giebt bei der Oxydation nach Strecker und Wolff dieselben Producte wie das Alizarin, Oxalsäure und Phtalsäure. Diese beiden Chemiker führen an, dass ein Unterschied von 2 Aeq. Kohlenstoff bei zwei nahe verwandten Körpern ein ungewöhnliches Verhältniss sei.

Diese Anomalie fällt weg, wenn man für das Purpurin die Formel $C_{60}H_{20}O_{20}$ annimmt. Die Formel der Bleiverbindung von Debus ist dann $= C_{60}H_{16}O_{16} + 4 PbO$. Es sind vier Aequivalente Wasser durch vier Aequivalente Bleioxyd ersetzt.

Das Purpurin würde nach dieser Formel sich von dem Alizarin durch ein drei Mal so hohes Atomgewicht und 2 Aeq. Wasser unterscheiden, die es im freien Zustande mehr enthielte, als das Alizarin. Daraus wäre es erklärlich, warum es bei der Oxydation dieselben Producte wie das Alizarin liefert.

Ein Aequivalent Purpurin würde in drei Aeq. Alizarin unter Verlust von zwei Aequivalenten Wasser zerfallen, dieses Alizarin würde durch Zufuhr von Sauerstoff in Oxalsäure und Phtalsäure zerfallen.

Strecker und Wolff haben aus gegohrenem Krapp Purpurin frei von Alizarin erhalten. Es wäre denkbar, dass die Bildung von Purpurin hiebei analog der Bildung des Kartoffelfuselöles bei der Weingährung vor sich gegangen wäre. Wie Liebig in seinen *„chemischen Briefen“* bemerkt, können 2 Aeq. Kartoffelfuselöl gebildet werden, indem 5 Aeq. Alkohol, 6 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser abgeben. Wenn die Ruberythrinsäure bei der Gährung des Krappes sich zerlegt, können statt 1 Aeq. Zucker und 3 Aeq. Alizarin, Purpurin und Alkohol und Kohlensäure oder Purpurin und Milchsäure entstehen. Drei Aequivalente Alizarin $= C_{60}H_{18}O_{18}$ können unter Abgabe von 2 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff ein Aeq. wasserfreies Purpurin erzeugen.

Ich habe mich überzeugt, dass Krapp, an feuchten Orten aufbewahrt, wo er oberflächlich zu schimmeln begann, viel weniger Ruberythrinsäure enthielt, als zuvor.

Ich gehe nun auf eine andere Substanz über, die mit der Ruberythrinsäure im nächsten Zusammenhang steht, wenn sie nicht damit identisch ist. Anderson hat vor einigen Jahren eine Untersuchung über einige Farbstoffe der *Morinda citrifolia* (aus der Familie der Rubiaceae) veröffentlicht.*) Er fand in der Wurzel dieser Pflanze, die in Ostindien zum Färben dient, einen gelben Farbstoff, den er Morindin nannte, der durch Schwefel-

*) S. d. Journ. XLVII, 431.

säure und trockne Destillation in einen andern Farbstoff, das Morindon, übergeführt werden konnte. Dieses Morindon scheint nichts als Alizarin zu sein, das Morindin dagegen Ruberythrinsäure. Anderson stellte für das Morindin die Formel $C_{28}H_{15}O_{15}$, für das Morindon die Formel $C_{28}H_{10}O_{10}$ auf. Demnach entstünde das Morindon aus Morindin durch Verlust von 5 Aeq. Wasser.

Ich stelle hier wieder die Eigenschaften des Morindin, wie sie Anderson beobachtete, neben die entsprechenden Eigenschaften der Ruberythrinsäure, die ich in dem ersten Theile dieser Abhandlung beschrieben habe.

| *Morindin.* | *Ruberythrinsäure.* |
|---|---|
| Das Morindin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln von gelber Farbe. | Ebenso. |
| Wird von Alkalilösungen mit rother Farbe aufgenommen. | Ebenso. |
| Löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser werden gelbe Flocken gefällt, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen. | Ebenso. |
| Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd flockiger, scharlachrother Niederschlag. | Ebenso. |
| Kalk- und Barytwasser geben voluminöse rothe Niederschläge. | Ebenso. |
| Eisenchloridlösung giebt keinen Niederschlag, die Lösung ist braun. | Ebenso. |
| Die ammoniakalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen rothen Lack. | Ebenso. |
| Beim Erhitzen entsteht gelbrother Dampf, der sich zu rothen Nadeln verdichtet, die in Alkalien mit violetter Farbe sich lösen. Es bleibt Kohle zurück. | Ebenso. |

Anderson hat mit dem Morindin Zeuge, die mit Alaun- oder Eisenbeize versehen waren, nicht färben können, eben so wenig ist ein Färben solcher gebeizter Zeuge mit Ruberythrinsäure möglich. Der einzige Unterschied zwischen Morindin und Ruberythrinsäure ist der, dass Morindin nach Anderson aus einer siedenden, wässerigen Lösung sich in gallertigen Flocken ausscheidet, die keine Anzeichen von Krystallisation zeigen und beim Filtriren das Filter verstopfen, während eine heisse Lösung von Ruberythrinsäure beim Erkalten Flocken fallen lässt, die aus Krystallen bestehen.

Das Morindin gab bei der Analyse, die Anderson damit anstellte, 55,42 p. C. Kohlenstoff und 5,11 p. C. Wasserstoff im Mittel aus drei Verbrennungen. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet. Die Zusammensetzung weicht von der, welche die Ruberythrinsäure besitzt, im Wasserstoffe gar nicht ab, im Kohlenstoffe differirt sie um 0,89 p. C. Ob dieses von einer Unreinigkeit herrührt oder nicht, konnte ich nicht nachweisen, da ich keine Wurzel von *Morinda citrifolia* und kein Morindin besass. Anderson giebt an, dass sein Morindin von einem kleinen Kalkgehalte durch Alkohol, der mit Salzsäure angesäuert war, befreit worden sei. Es wäre sehr leicht möglich, dass dabei eine Spur Alizarin entstanden wäre, welche Beimengung sehr gering zu sein braucht, um den Kohlenstoffgehalt um 0,89 p. C. zu erhöhen, da das Alizarin bei 100° C. getrocknet um mehr als 14 p. C. Kohlenstoff mehr enthält, als die Ruberythrinsäure.

Die Identität des Morindon mit Alizarin ist ferner im höchsten Grade wahrscheinlich. Ich setze die Eigenschaften, so weit sie von Anderson vom Morindon angegeben wurden, neben die entsprechenden Eigenschaften des Alizarin.

| *Morindon.* | *Alizarin.* |
|---|---|
| Krystallisirt beim Sublimiren in rothen Nadeln. | Gleichfalls. |
| Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus diesen Lösungen beim Verdunsten krystallisirend. | Gleichfalls. |

| *Morindon.* | *Alizarin.* |
|---|---|
| Von Alkalien mit prächtig violetter Farbe auflöslich. | Ebenso. |
| Mit Baryt-Wasser kobaltblauer Niederschlag. | Mit Baryt-Wasser dunkel violetter Niederschlag. |
| Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge tief rosenroth, mit Eisenbeize versehene Zeuge violett und schwarz. | Ebenso. |
| Es entsteht aus dem gelben Morindin durch Einwirkung der Schwefelsäure und trokkene Destillation. | Bildet sich aus der gelben Ruberythrinsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure und bei der trockenen Destillation. |

Die Analyse, welche Anderson mit dem Morindon anstellte gab Zahlen, die der Formel $C_{20}H_7O_7$, also Alizarin + einem Aequivalent Wasser besser entspricht, als der, welche Anderson darauf berechnete.

| | | | Berechnet. | Gef. v. Anderson. |
|---|---|---|---|---|
| 20 | Aeq. | Kohlenstoff | 65,57 | 65,81 |
| 7 | „ | Wasserstoff | 3,83 | 4,18 |
| 7 | „ | Sauerstoff | 30,60 | 30,01 |
| | | | 100,00 | 100,00 |

Die *Morinda citrifolia* scheint also denselben Farbstoff wie wie die *Rubia tinctorum* zu enthalten. Anderson hat diese Aehnlichkeit bemerkt, konnte sie aber damals nicht verfolgen, weil die Kenntnisse von den Farbstoffen des Krappes damals äusserst mangelhaft waren. Ich habe erwähnt, dass Anderson auf das Morindin die Formel $C_{28}H_{15}O_{15}$ berechnet hat. Die Analysen der Ruberythrinsäure entsprechen ebensowohl der Formel $C_{56}H_{31}O_{31}$ als der Formel $C_{72}H_{40}O_{40}$ wie die nebenstehende Berechnung zeigt.

| | | | Berechnet. | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 56 | Aeq. | Kohlenstoff | 54,64 | 55,54 | 54,42 |
| 31 | „ | Wasserstoff | 5,04 | 5,16 | |
| 31 | „ | Sauerstoff | 40,32 | 40,30 | |
| | | | 100,00 | 100,00 | |

Die Analyse des ruberythrinsauren Bleioxyds stimmt ebenso nahe mit der Formel $C_{14}H_7O_7$, 2PbO.

| | | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 14 | Aeq. | Kohlenstoff | 22,70 | 22,74 |
| 7 | „ | Wasserstoff | 1,89 | 2,00 |
| 7 | „ | Sauerstoff | 15,13 | 15,82 |
| 2 | „ | Bleioxyd | 60,20 | 59,44 |
| | | | 100,00 | 100,00 |

Ein kleiner Ueberschuss an Ruberythrinsäure und dagegen eine kleine Menge Bleioxyd weniger wären durch eine beim Auswaschen beginnende Zersetzung des Salzes erklärlich.

Ziehen wir den Bleioxydgehalt ab, so stimmt die Zusammensetzung der an das Oxyd gebundenen Substanz genau mit der Formel $C_{42}H_{22}O_{22}$.

| | | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 42 | Aeq. | Kohlenstoff | 56,00 | 56,07 |
| 22 | „ | Wasserstoff | 4,89 | 4,93 |
| 22 | „ | Sauerstoff | 39,11 | 39,00 |
| | | | 100,00 | 100,00 |

Diese Formel als die richtige angesehen, wäre die rationelle Formel der freien Säure $C_{56}H_{31}O_{31} = 4(C_{14}H_7O_7) + 3HO$. Das Bleisalz wäre $= C_{14}H_7O_7 + 2PbO$ oder noch genauer wäre die Substanz des Bleisalzes nach der Formel $C_{42}H_{22}O_{22} = 3(C_{14}H_7O_7) + HO$ zusammengesetzt. Die Entstehung von Zucker und Alizarin würde nach der Gleichung vor sich gehen: $C_{14}H_7O_7 = C_{10}H_3O_3 + C_4H_4O_4$. — Die Gruppe $C_4H_4O_4$ würde durch Verdreifachung des Atomgewichtes $C_{12}H_{12}O_{12}$ = Zucker geben, während $C_{10}H_3O_3$ ein halbes Aequivalent Alizarin repräsentirt.

Dadurch kommt die Ruberythrinsäure in nahen Zusammenhang mit den übrigen in der *Rubia tinctorum* enthaltenen Stoffen. Die Rubichlorsäure, die sich in den Blättern, Stengeln und Wurzeln dieser Pflanze findet, ist nach der Formel $C_{14}H_8O_9$ zusammengesetzt. Die Gerbsäure in den Blättern hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_9$. Von dieser Säure findet sich in den Wurzeln eben so wenig eine Spur, als umgekehrt sich in den Blättern keine Spur von Ruberythrinsäure findet. Während die Gerbsäure der *China nova* zerfällt in Chinovaroth und Zucker nach dem Schema: $C_{14}H_8O_7 = C_2H_2O_2 + C_{12}H_6O_5$, zerfiele die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin in ganz ähnlicher Weise. $C_{14}H_7O_7 = C_4H_4O_4 + C_{10}H_3O_3$. Die Entstehung der Ruberythrinsäure scheint in den Stengeln der *Rubia tinctorum* stattzufinden. Während die untersten Theile der Stengel gelbe Farbestoffe enthalten, ist in der oberen Hälfte derselben nichts davon zu bemerken. Werden die Stengel zerquetscht so nehmen sie nach einiger Zeit an der Luft eine rothe Farbe an.

Die Menge der Ruberythrinsäure beträgt in der Wurzel des Krappes nicht mehr als beiläufig 1 Gramm auf 25 Pfd. der

lufttrockenen Wurzel; der levantinische Krapp enthält mehr als der in Europa gebaute von dieser Säure.

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Arbeit gezeigt, dass alles Alizarin und Purpurin durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einem wässerigen Krappdecoct ausgefällt werde. In ähnlicher Weise lässt sich Barytwasser anwenden. Ein Krappdecoct giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der, abfiltrirt und mit mässig starker Salzsäure übergossen, eine Lösung giebt, die chlorbaryumhaltig ist, während das Alizarin und etwas Purpurin zurückbleiben, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Ich habe die Einwirkung von Ammoniakgas auf Alizarin bei erhöhter Temperatur beobachtet. In einer Kugelröhre befindliches Alizarin erwärmt sich, wenn Ammoniakgas darüber geleitet wird und färbt sich violett. Beim Erhitzen wird das Ammoniak ausgetrieben und das Alizarin nimmt seine gelbe Farbe wieder an. Wird das Alizarin im Strome von Ammoniak bis zur Verflüchtigung erhitzt, so bleibt etwas Kohle und man erhält ein violettes pulverförmiges Sublimat, das in Wasser nur wenig löslich ist. Eine kleine Menge Ammoniak zugesetzt, löst es sich mit der Farbe des Alizarin auf und durch Zusatz von Säuren werden orangegelbe Flocken von Alizarin gefällt.

In dem Krapp sind also folgende Stoffe enthalten:

Citronsäure, Pectinsäure, Ruberythrinsäure, Alizarin, Purpurin, Zucker, die letzteren drei Körper wahrscheinlich durch Zersetzung der Ruberythrinsäure gebildet, und Rubichlorsäure.

---

# XII.
# Notiz über die Kaffeebohnen.

Von

Prof. **Rochleder.**

(Sitzungsbericht d. Kais. Akad. d. Wissensch. vom 11. Decbr. 1851.)

Schon vor längerer Zeit hat Schrader bei der Untersuchung der Kaffeebohnen die Beobachtung gemacht, dass der eigenthümliche Extractivstoff des Kaffees, d. h. ein Gemenge von

Kaffeegerbsäure mit kaffeegerbsauren Salzen und Caffeïn bei der trockenen Destillation eine krystallisirte Substanz liefere, die in ihrem Verhalten gegen Eisenoxydsalze Aehnlichkeit mit dem Producte der trockenen Destillation des Galläpfelgerbstoffes (Pyrogallussäure) habe. Ich unterwarf reine bei 100° C. getrocknete Kaffeegerbsäure der trockenen Destillation. Es destillirt unter Aufblähen der schmelzenden Masse anfangs Wasser, dann eine dicke Flüssigkeit von gelblicher Farbe und schwachem Geruch nach Carbolsäure über, welcher einige Tröpfchen eines braunen, dickflüssigen Oeles beigemengt sind. Dabei bleibt eine sehr grosse Menge einer blasigen Kohle in dem Destillirgefässe zurück. Wechselt man während der Destillation die Vorlage und fängt das Destillat für sich auf, welches dickflüssig ist, so erstarrt es alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse. Diese krystallisirte Materie besitzt alle Eigenschaften des Brenzcatechin.

Die Ausbeute ist sehr gering und mit Berücksichtigung der grossen Menge zurückbleibender Kohle und gebildeten Wassers, lässt sich der Process der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure durch folgendes Schema, als der Wahrheit zunächst kommend, versinnlichen: 2 Aequivalente Kaffeegerbsäure $= C_{28}H_{16}O_{14}$ $= \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Brenzcatechin}} + C_{16} + 10$ Aq.

Wir sehen, dass durch Einwirkung der Wärme eine Spaltung der Kaffeegerbsäure eintritt, analog derjenigen, welche diese Säure erleidet, wenn sie bei Gegenwart von überschüssigem Alkali der Luft ausgesetzt wird. Das Product, das unter diesen Umständen sich bildet, enthält ebenfalls $C_{12}H_5$ nur mit einer andern Menge von Sauerstoff verbunden.

Die Bildung von Brenzcatechin aus der Kaffeegerbsäure bringt diese Säure in nähere Beziehung zum Catechin, welches in einer Pflanze derselben natürlichen Familie (*Uncaria Gambir.*) gebildet wird.

Ich habe den Versuch, die Spaltung der Kaffeegerbsäure durch Einwirkung mässig verdünnter Säuren bei der Siedhitze des Wassers zu bewirken, ohne Erfolg gemacht. Nach achtständigem Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Kaffeegerbsäure unter zeitweisem Ersatz des ver-

dunsteten Wassers hatte sich durch Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft etwas Viridinsäure gebildet, der grösste Theil der Säure aber war unverändert geblieben.

Ich habe bemerkt, dass die Kaffeegerbsäuse ein eigenthümliches Oxydationsproduct liefert, wenn sie der Luft in einer Lösung dargeboten wird, die doppelt kohlensauren Kalk enthält.

Das dabei entstehende Product ist stets von Viridinsäure begleitet, es ist aber in Wasser, besonders bei Gegenwart einer freien Säure, unlöslich, von violettschwarzer Farbe; die Kalkverbindung ist ebenfalls dunkel violett.

Pfaff hat angegeben, dass das wässerige Decoct der Kaffeebohnen durch Bleizuckerlösung gefällt werde, dass dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt eine Flüssigkeit gebe, die bis zur Syrupsconsistenz verdunstet durch Alkohol in einen löslichen Theil, Kaffeegerbsäure, und einen unlöslichen, Kaffeesäure, zerlegt werde.

Ich habe das Verfahren von Pfaff wiederholt und dabei nur die Abänderung gemacht, dass das wässerige Decoct der Kaffeebohnen partiell mit Bleizucker ausgefällt wurde. Die ersten Mengen des Niederschlages enthalten kleine Mengen von einer Säure, die alle Reactionen der Citronsäure zeigt, aber höchstens ein paar Grane auf ein Pfund Kaffeebohnen ausmacht. Die später erzeugten Niederschläge enthalten nichts mehr von dieser Säure. Die durch Alkohol gefällte Masse in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und nach und nach in eine kochende Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd eingetragen, der gelbe Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt gab eine Flüssigkeit, die alle Reactionen der Kaffeegerbsäure zeigte. Zur Syrupsdicke verdunstet und mit Alkohol versetzt, schieden sich einige unwägbare Flocken einer unlöslichen Materie aus.

Es sind demnach nicht zwei Säuren, Kaffeegerbsäure und Kaffeesäure, sondern ausser Spuren von Citronsäure nur Kaffeegerbsäure in den Kaffeebohnen enthalten. Dass die sogenannte Kaffeesäure von Pfaff in wässeriger Lösung an der Luft braun wird, kömmt von dem Alkaligehalte her (kaffeegerbsaures Kali und Natron werden an der Luft braun, selbst bei Zusatz von Ammoniak nur braun, nicht grün). Dass sie den Geruch des gebrannten Kaffee in höherem Grade beim Erhitzen liefert als

die freie Säure, ist nicht zu wundern, da bei Gegenwart von Basen andere Zersetzungsproducte bei der trockenen Desillation gebildet werden müssen, als bei der Abwesenheit derselben.

Wird das wässerige Decoct der Kaffeebohnen nicht partiell sondern vollständig mit Bleizuckerlösung ausgefällt und dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdampft, so hat man ausser Kaffeegerbsäure und kaffeegerbsauren Salzen auch Citronsäure in der syrupdicken Flüssigkeit. Bei Zusatz von Alkohol fallen dann Kaffeegerbsäure und citronsaure Salze nieder. Löst man diesen Niederschlag in Wasser und fällt die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag, der Citronsäure und Essigsäure mit Bleioxyd verbunden enthält, die Kaffeegerbsäure oder ihr Bleioxydsalz bleibt in der essigsäurehaltenden Flüssigkeit gelöst.

Ein so dargestelltes Bleisalz wurde vor längerer Zeit dargestellt und die Analyse in den Annalen der Chemie von Liebig und Wöhler publicirt (Band 63, pag. 200, Jahrg. 1847). Das Salz war nach der Formel $5PbO + C_{12}H_5O_{11} + C_4H_3O_3$ zusammengesetzt, ich vermuthete damals, es mit einer eigenthümlichen Säure $C_{16}H_8O_{14}$ zu thun zu haben.

---

# XIII.
# Untersuchung der Blüthenknospen von *Capparis spinosa*.

Von

Prof. **Rochleder** u. Prof. **Hlasiwetz**.

(Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissensch. vom 11. Decbr. 1851.)

Die Blüthenknospen von *Capparis spinosa*, mit Essig und Salz eingemacht, bilden einen Handelsartikel, sie werden als Zuthat zu verschiedenen Speisen gesetzt.

Wir haben mit den Kappern, in dem Zustande wie sie im Handel vorkommen, einige Versuche angestellt, deren Resultate wir hier mittheilen.

Die Kappern wurden mit so viel Wasser übergossen, dass

sie davon bedeckt waren, einige Stunden stehen gelassen, dann auf ein Sieb gebracht, um das Wasser abfliessen zu lassen und mit den Händen ausgedrückt. Dieses Verfahren, was den Zweck hat, die grosse Menge Essigsäure und Salz, welche den Kappern zugesetzt werden, zu entfernen, wurde noch zwei Mal wiederholt.

Man kocht darauf die Kappern mit Wasser aus und sucht möglichst concentrirte Abkochungen zu erhalten. Das Decoct wird durch ein Sieb von den Kappern getrennt, und diese noch einmal mit Wasser ausgekocht. Es lohnt sich nicht, eine dritte Abkochung vorzunehmen.

Die beiden vereinigten Decocte lässt man an einem kühlen Orte vierundzwanzig Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit findet man eine grosse Menge voluminöser Flocken von lichtgelber beinahe weisser Farbe in der braunen Flüssigkeit schwimmen. Man bringt die Flüssigkeit auf Filter, lässt die braune Mutterlauge ablaufen, und legt die Filter, ohne sie vorher auszuwaschen, auf Löschpapier. Wenn sie vollkommen getrocknet sind, lässt sich die darauf befindliche Substanz ohne Verlust in zusammenhängenden Blättern abnehmen. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Blätter als eine verfilzte Masse von nadelförmigen Krystallen.

Um diese Substanz zu reinigen, löst man sie in kochendem Alkohol auf und filtrirt die braungrüne siedende Lösung. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer gallertartigen Substanz. Das alkoholische Filtrat wird mit dem vierten Theil seines Volumens Wasser vermischt und der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand erstarrt nach dem Abkühlen zu einem Brei, den man auf einem Filter abtropfen lässt und zwischen Löschpapier presst. Diese gepresste Masse löst man in der eben erforderlichen Menge kochenden Wassers, filtrirt die siedende Flüssigkeit auf einem heiss gehaltenen Trichter und lässt sie erkalten. Sie erstarrt zu einem gelatinösen Brei von mikroskopischen Krystallen. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren erhält man diesen Körper rein.

Die Substanz stellt im reinen Zustande verfilzte kleine Nadeln von weisser Farbe, mit einem Stich in's Schwefelgelbe dar, wenn sie aus Wasser krystallisirt erhalten wurde. Aus Alkohol krystallisirt sie in etwas grösseren Nadeln von blass-schwefel-

gelber Farbe. Diese Farbe ist der Substanz eigenthümlich. In nicht vollkommen trockenem Zustande nimmt die gelbe Farbe in ammoniakhaltender Luft zu.

In kaltem Wasser ist dieser Körper sehr wenig löslich, selbst siedendes Wasser löst nur wenig davon auf, beim Abkühlen fällt das Gelöste beinahe gänzlich nieder. Alkohol löst mehr davon wie Wasser, und die heiss gesättigte Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, die Substanz krystallisirt erst durch Verdunsten des Alkohols heraus. Aether löst ebenfalls geringe Mengen dieses Körpers.

In alkalischen Flüssigkeiten, in Kali-, Natron-, Ammoniak-, Kalk- oder Barytwasser löst sich derselbe mit Leichtigkeit. Alle diese Lösungen haben die gelbe Farbe des einfach chromsauren Kali. An der Luft stehen gelassen, absorbiren diese Lösungen Sauerstoff und nehmen eine dunkelbraune Farbe an.

Eine Lösung der Substanz in Wasser wird von Eisenchloridlösung intensiv grün gefärbt. Eine alkoholische Lösung derselben mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt giebt einen Niederschlag von schön chromgelber Farbe.

Die wässerigen Lösungen dieses Körpers reduciren die Oxyde der edlen Metalle langsam bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich in der Siedhitze des Wassers aus ihren Lösungen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt dieser Körper gegen Säuren. In heisser Essigsäure löst er sich in grosser Menge. Beim Erkalten fällt nur ein Theil des Gelösten nieder, der übrige Theil scheidet sich aus, wenn die Essigsäure verdunstet, am besten an einem warmen Orte. Man erhält auf diese Art blumenkohlähnlich gruppirte Prismen.

Mit mässig concentrirten Mineralsäuren übergossen, färbt sich dieser Körper augenblicklich citrongelb, löst sich beim Erhitzen mit derselben Farbe. Beim Erkalten scheiden sich citrongelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskope als sternförmig gruppirte vierseitige Prismen erscheinen. Mit kaltem Wasser übergossen verschwindet die gelbe Farbe sogleich, die Flocken färben sich blassgelb und lösen sich beim Erhitzen mit blassgelber Farbe. Die Flocken, die sich beim Erkalten ausscheiden, sind blassgelb und erscheinen unter dem Mikroskope ebenfalls als sternförmig gruppirte Nadeln. Löst man aber die durch

Säuren erhaltenen dunkelgelben, oder die durch Wasser blassgelb gewordenen Krystalle in Ammoniakflüssigkeit und scheidet durch eine verdünnte Säure die Substanz ab, so erscheint sie wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, die sie vor der Behandlung mit Säuren besessen hatte. Dieses Gelbwerden scheint auf einer Wasserentziehung zu beruhen.

Salpetersäure färbt den Körper in der Kälte gelb, beim Erhitzen löst er sich mit rother Farbe unter Gasentwickelung auf. Er kann aus dieser Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit olivengrüner Farbe auf.

Bei einer Temperatur von 100° C. erleidet diese Substanz keine Veränderung, bei höherer Temperatur schmilzt sie und erstarrt zu einem spröden, durchsichtigen Harze, das zerrieben ein blassgelbliches Pulver giebt. Wird die Temperatur über den Schmelzpunkt gesteigert, so tritt Zersetzung ein, die geschmolzene Masse wird braun, bläht sich auf, und es bleibt eine voluminöse Kohle, während eine verhältnissmässig sehr geringe Menge flüchtiger Producte überdestillirt. Ganz dieselben Erscheinungen treten ein, wenn die Destillation in einem Strome von Ammoniakgas vorgenommen wird.

Alle diese Eigenschaften und das Verhalten dieses Körpers gegen verschiedene Reagentien stimmen mit den Eigenschaften und Reactionen einer Substanz überein, die Weiss in dem Kraute von *Ruta graveolens* entdeckt hat, die später von Bornträger näher untersucht wurde. Auch die Zusammensetzung ist dieselbe, welche Bornträger ermittelte. Die in den Kappern enthaltene Säure ist demnach *Rutinsäure*.

Wir setzen hier die bei der Analyse erhaltenen Zahlen neben jene, welche Bornträger bei der Analyse der Rutinsäure aus *Ruta graveolens* erhalten hat. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet worden.

0,261 Substanz gaben 0,480 Kohlensäure und 0,134 Wasser.

| | | | Berechnet. | Gefunden. | Gef. v. Bornträger. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 Aeq. | Kohlenstoff | 900,0 | 50,00 | 50,15 | 50,34 | 50,27 |
| 8 „ | Wasserstoff | 100,0 | 5,55 | 5,70 | 5,55 | 5,54 |
| 8 „ | Sauerstoff | 800,0 | 44,45 | 44,15 | 44,11 | 44,19 |
| | | 1800,0 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Bornträger stellte das Bleisalz der Rutinsäure dar und fand es nach der Formel $C_{12}H_6O_6 + PbO$ zusammengesetzt.

Das Bleisalz, welches wir durch Fällen einer Lösung von Rutinsäure in Weingeist mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung darstellten, gab folgende Zahlen bei der Analyse, die mit der bei 100° C. getrockneten Substanz angestellt wurde.

0,659 Substanz gaben 0,685 Kohlensäure und 0,183 Wasser.

0,260 Substanz gaben 0,116 Bleioxyd.

Diess entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung.

| | | | | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|---|
| 36 | Aeq. | Kohlenstoff | 2700,0 | 28,85 | 28,75 |
| 22 | „ | Wasserstoff | 275,0 | 2,95 | 3,09 |
| 22 | „ | Sauerstoff | 2200,0 | 23,51 | 23,54 |
| 3 | „ | Bleioxyd | 4183,5 | 44,69 | 44,62 |
| | | | 9358,5 | 100,00 | 100,00 |

Die Formel $C_{38}H_{22}O_{22} + 3PbO$ ist zu betrachten als $(C_{12}H_8 O_8, PbO) + 2(C_{12}H_7O_7, PbO)$.

Wir kommen jetzt auf die Flüssigkeit zurück, aus welcher sich die Rutinsäure abgeschieden hatte. Das Decoct der Kappern, aus welchem die Rutinsäure beim Erkalten krystallisirt, ist braun gefärbt von einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers. Man dampft diese Flüssigkeit bei einer, nicht bis zum Kochen gehenden Temperatur in flachen Schalen ein, bis sie schwache Syrupsconsistenz angenommen hat. Es scheidet sich braungefärbte, unreine Rutinsäure in kleiner Menge ab. Man bringt die Masse auf ein Leinwandfilter und versetzt die durchgegangene Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Alkohol. Es scheidet sich eine Gallerte aus, so dass die Flüssigkeit dadurch erstarrt. Man erhitzt darauf bis zum Kochen, wodurch sich die Gallerte zussammenzieht, und trennt sie durch ein Filtrum von der Flüssigkeit.

Diese gelatinöse Substanz ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, wird durch Bleizuckerlösung aus ihrer wässerigen Lösung in voluminösen, gallertigen Flocken gefällt. Sie enthält eine kleine Menge Pflanzenschleim, der durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker übergeführt werden kann. Beim Verbrennen hinterlässt sie eine grosse Menge Asche.

Wir führen hier das Resultat der Analyse dieser Substanz

an, ohne auf die berechnete Formel dieser nicht vollkommen reinen Substanz einen Werth zu legen. Sie soll nur zeigen, dass diese Substanz in die Classe der Pectinverbindungen zu reihen ist. Bei 100° C. getrocknet gaben:

0,433 Substanz 0,508 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

0,200 Substanz hinterliessen 0,021 Asche oder 10,5 p. C.

Diess giebt nach Abzug der Asche berechnet folgende Zusammensetzung:

| | | Berechnet. | | Gefunden nach Abzug der Asche. |
|---|---|---|---|---|
| 56 Aeq. | Kohlenstoff | 4200,0 | 35,90 | 35,74 |
| 56 „ | Wasserstoff | 700,0 | 5,98 | 5,99 |
| 68 „ | Sauerstoff | 6800,0 | 58,12 | 58,27 |
| | | 11700,0 | 100,00 | 100,00 |

$$\underbrace{C_{56}H_{56}O_{68}}_{\text{Rohe Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}H_{21}O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + \underbrace{C_{28}H_{19}O_{27}}_{\text{Ueberpectinsäure.}} + 16 \text{ Aeq.}$$

Um die Gallerte zu reinigen, wurde ihre wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt, gekocht, die Gallerte mit Alkohol ausgefällt und mit Alkohol ausgewaschen. Um das Auswaschen so vollständig als möglich zu bewerkstelligen, wurde die mit Alkohol gefällte Gallerte auf Leinwand gebracht und ausgepresst, in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und wieder zwischen Leinwand gepresst, und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der Alkohol salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr trübte.

Die so gereinigte Gallerte, wurde bei 100° C. getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,333 Substanz gaben 0,4825 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

0,440 Substanz liessen 0,018 Asche, d. i. 4,09 p. C.

Diess entspricht auf 100 Theile berechnet nach Abzug der Asche folgender Zusammensetzung und Formel:

| | | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 28 Aeq. | Kohlenstoff | 2100,0 | 41,27 | 41,16 |
| 23 „ | Wasserstoff | 287,5 | 5,65 | 5,66 |
| 27 „ | Sauerstoff | 2700,0 | 53,08 | 53,18 |
| | | 5087,5 | 100,00 | 100,00 |

$$\underbrace{C_{28}H_{23}O_{27}}_{\text{Gereinigte Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}H_{21}O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + 2 \text{ Aeq.}$$

Es ist nicht ohne Interesse zu sehen, dass diese, in die

Pectinreihe gehörigen Körper, in den Blüthenknospen sich vorfinden, da in den Früchten ihr Vorkommen so häufig ist.

Die Kelchblätter der Kappern sind mit weissen Punkten besetzt, die man auf den ersten Blick für Wachs halten könnte. Diese Punkte bestehen aus Rutinsäure, sie verschwinden bei Behandlung mit heissem Wasser, welches die Rutinsäure löst.

Die Eigenschaften der Rutinsäure kommen in vielen Punkten mit denen der schwachen Säuren überein, die wir in den Flechten antreffen. Die Fähigkeit der Rutinsäure mit Alkalien und alkalischen Erden gelbe Verbindungen zu liefern, die an der Luft unter Sauerstoff-Absorption braun werden, die Eigenschaft derselben mit Eisenoxydsalzen eine grüne Färbung zu geben, mit Bleioxyd gelbe unlösliche Verbindungen zu liefern, bringen die Rutinsäure in eine wahrscheinliche Beziehung zu den Gerbsäuren, die in der Familie der Rubiaceae vorkommen.

Diese Säuren gehen unter Einwirkung kräftiger Agentien in Verbindungen über, die weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, als die Säuren. Während in den Säuren auf 14 Aeq. Kohlenstoff 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, finden sich in diesen abgeleiteten Verbindungen 12 Aeq. Kohlenstoff und 6 Aeq. Wasserstoff, verbunden mit 5 oder 6 Aequivalenten Sauerstoff. Diese Säuren lassen sich als gepaarte Verbindungen eines Kohlehydrates mit einem Körper betrachten, der eine der Rutinsäure ganz ähnliche Zusammensetzung besitzt. Die Eigenschaften dieser Säuren, die Fähigkeit, gelbe unlösliche Salze mit Bleioxyd zu bilden, lösliche mit den Alkalien, Eisenoxydsalze grün zu färben, würden offenbar von den, mit einem Kohlenhydrat gepaarten, der Rutinsäure ähnlichen Körpern abzuleiten sein.

Das Wasser, womit die Kappern von der grössten Menge Essigsäure und viel Kochsalz befreit wurden, enthält beinahe die ganze Menge des Stoffes, welchem die Kappern ihren eigenthümlichen Geruch verdanken.

Das Waschwasser von zehn Pfunden Kappern wurde im Sandbade destillirt, bis der dritte Theil übergegangen war. Das Destillat enthielt Essigsäure, welche leicht weggenommen werden konnte. Es zeigte sich keine Spur eines flüchtigen Oeles auf dem Wasser, welches einen durchdringenden scharfen und knoblauchartigen Geruch besass, wohl aber schwammen Flocken

einer festen Substanz auf dem Wasser und lagen auf dem Boden des Gefässes, sie betrugen aber kaum mehr als einen Gran dem Gewichte nach, zu wenig, um eine Untersuchung möglich zu machen. Eine Untersuchung der übrigen Bestandtheile wird durch das viele Salz und die Essigsäure so umständlich, dass wir davon abstanden.

Wenn einige Centner von *Capparis spinosa* (die ganze Pflanze), die bestellt wurden, angelangt sein werden, wird die Untersuchung dieser Pflanze sogleich fortgesetzt werden, um die Lücken auszufüllen, welche sich in der obigen Arbeit finden.

P. S. Dieser Arbeit wird eine Anzahl von Untersuchungen über eine Reihe von Substanzen folgen, welche ich mit dem Namen von Genussmitteln bezeichnen möchte, da sie von den Menschen genossen werden, ohne dass sie als Nahrungsmittel zu betrachten sind, schon der geringen Menge wegen, in der sie verzehrt werden. R.

---

## XIV.

# Die Bestandtheile des Runkelrübenfuselöls.

Von

Dr. *Alexander Müller.*

Zu Altshausen im südlichen Württemberg und wahrscheinlich auch anderweitig, findet man in den Destillationsgefässen der zu Weingeist vergohrenen Runkelrübenmelasse ein Oel von dicklicher Consistenz, dunkelgrüner Farbe, undurchsichtig, von saurer Reaction und einem penetranten Geruch, wie er in schwächerem Grade an der unvergohrenen Melasse und dem Runkelrübenspiritus bemerkbar ist. Indem es unter gleichen Umständen als das Kartoffelfuselöl entsteht, wird man es Runkelrübenfuselöl zu nennen haben.

Die grüne Farbe ist dem Fuselöl nicht eigen; sie rührt von Kupferoxyd her, welches bei der Destillation als Oxydul zurückbleibt, ohne Veränderung des Oels aber durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden kann, das Oel wird dadurch bräunlich gelb. Durch darauf folgende Behandlung mit

kohlensaurer Kalilösung trennte ich den sauren Bestandtheil des Oels von einem neutralen, welcher als braunes Oel auf der Seifenlösung schwamm und vermittelst eines Scheidetrichters abgehoben ward.

## *I. Saurer Bestandtheil.*

Ungefähr zwei Drittheile des Oels waren unter Kohlensäureentwicklung bei schwacher Erwärmung aufgelöst worden; auf Zusatz einer Säure schieden sie sich wieder aus und bildeten ein schwach bräunliches Oel, das nach seinem Geruch für Buttersäure oder ein Homologon derselben gehalten werden musste. Da ich es jedenfalls mit einem Gemenge zu thun hatte, schritt ich sogleich zur Trennung und benutzte die Liebig'sche Methode der Destillation mit partieller Sättigung.

Als ich zu diesem Zwecke das Oel mit kohlensaurem Natron zusammen brachte, löste sich dasselbe, doch schied sich ein Theil der gebildeten Natronsalze sogleich wieder aus wie gewöhnliche Seife beim Aussalzen. Ich nahm diesen Theil ab, löste in reinem Wasser, fällte mit Chlorcalcium, kochte mit Wasser aus, um die Fettsäure von niedrigerem Aequivalente zu entfernen, und zersetzte endlich mit Salzsäure: es resultirte ein bräunliches Oel von schwachem Geruch, das auch bei Temperaturen von 8—10° nicht fest sondern nur etwas syrupartiger wurde. Ob es ein Gemenge von Margarinsäure mit Oleïnsäure war, habe ich nicht genauer untersucht, als ich erfuhr, dass man die Melasse mit Seife zu versetzen pflege.

Die Natronverbindungen, welche in Lösung geblieben waren, zersetzte ich ich zur Hälfte mit Schwefelsäure und destillirte. Den erst übergegangenen Theil bezeichne ich mit Aa, den zweiten mit Ab; das Destillationsproduct nach vollständiger Zersetzung unterscheide ich durch B.

Die Säuren Aa und b waren theils in dem mitdestillirten Wasser gelöst, theils schwammen sie darauf als farblose Oelschicht von ausgezeichnetem Buttersäuregeruch; sie wurden mit sammt dem Wasser durch Barythydrat neutralisirt, worauf ich den überschüssigen Baryt in kohlensaures Salz verwandelte und von der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit durch Filtriren trennte. Bei dem Kochen wurde die Aa Flüssigkeit durch Salzausscheidung ganz breiartig, während sie einige Grade unter dem Siede-

punkt dünnflüssig war, Brazier und Gossleth geben diess als Eigenthümlichkeit des capronsauren Baryt an.

Aus dem Filtrat krystallisirte beim Erkalten ein Salz in seidenglänzenden Blättchen, das nach dem Ablaufen der Mutterlauge fast trocken gepresst und mit Aa 1 bezeichnet wurde. Nach vollständigem Erkalten war ein zweites Salz von ähnlichem Aeussern krystallisirt Aa2; ein Salz Aa 3 wurde erhalten durch Behandlung der verdampften Lösung mit wenig kaltem Wasser, welches das leicht löslichste Salz oder das der niedrigsten Fettsäure aufnahm und beim Verdunsten in schaumartigen Blättchen zurückliess. Wegen der geringen Ausbeute von Salzen musste ich für Ausmittlung der Säure mit Aequivalentgewichtsbestimmungen mich begnügen. Die Salze wurden bei 100° getrocknet und mit reiner Schwefelsäure geglüht; als Aequivalente berechnete ich Ba=68,6; C=6,0; H=1,0; O=8,0; S'=16,0.

*Salz Aa 1.* 0,276 Gr. gaben
0,151 „ schwefels. Baryt.

151 : 276 = 116,6 : x.
x = 206,5.
Aequivalent des capryls. Baryt = 211,6.

*Salz Aa* 3 schmolz bei 100° und entwickelte einen angenehmen Buttergeruch.

0,276 Gr. gaben
0,177 „ schwefels. Baryt,

177 : 276 = 116,6 : x.
x = 181,4.
Aequivalent des caprons. Baryt = 183,6.

Aus diesen Zahlen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die übrigen Salze von A nur Gemenge von capryl- und capronsaurem Baryt und vielleicht dem Salz der dazwischen liegenden Oenanthsäure seien, und, da die Quantität des Materials für eine exacte Trennung keine befriedigenden Resultate versprach, überging ich auch die Salze von Ab, welche auf gleiche Weise dargestellt die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen Aa zeigten und wendete mich sogleich zu den Salzen der Säuren, welche durch Destillation der vollständig mit Schwefelsäure gesättigten Natronlösung gewonnen waren und die Bezeichnung B erhalten hatten.

Die Säuren B waren im äussern Habitus wenig von den Säuren A verschieden, doch rochen sie weniger intensiv nach Buttersäure und entwickelten besonders gegen Ende der Destillation einen mehr kratzenden, zum Husten reizenden Geruch, ähnlich sublimirender Bernsteinsäure.

Die in vorerwähnter Weise mit Barytwasser behandelte Lösung setzte unmittelbar nach dem Filtriren perlmutterglänzende Blättchen ab; eben so glänzende und voluminöse Blättchen schieden sich bei weiterer Verdunstung aus.

0,421 Gr. des schwerer löslichen Salzes gaben
0,333 „ schwefels. Baryt.
233 : 421 = 116,6 : x.
x = 210,7.
0,375 Gr. des leichter löslichen Salzes gaben
0,217 „ schwefels. Baryt.
217 : 375 = 116,6 : x.
x = 201,5.

Die erstere Zahl stimmt gut mit caprylsaurem Baryt; die letztere nähert sich mehr dem Salze der Oenanthsäure = 197,6 ohne doch auch diesem nahe genug zu sein, um auf deren Gegenwart schliessen zu dürfen.

Dem bei der Darstellung dieser Salze entstandenen kohlensauren Baryt waren die Fettsäureverbindungen durch einmaliges Kochen nicht vollständig entzogen worden, bei wiederholtem Auskochen der gesammten Rückstände erhielt ich zwei neue Krystallisationen. Von dem Salz, welches sich sogleich aus der heissen Lösung ausschied, gaben

0,332 Gr.
0,188 „ schwefels. Baryt.
178 : 332 = 116,6 : x.
x = 217,4.
Pelargons. Baryt = 225,6.
0,372 Gr. der zweiten Krystallisation gaben
0,206 „ schwefels. Baryt.
206 : 372 = 116,6 : x.
x = 209,6.

Das letztere Salz ist also caprylsaurer Baryt; das erstere ein Gemenge desselben mit pelargon- oder caprinsaurem Baryt, und, überblicken wir noch einmal den gesammten sauren Bestand-

theil des Fuselöls, so finden wir in grösster Menge Caprylsäure und Capronsäure; ein Wenig einer höheren Fettsäure ist durch die letzteren Zahlen angedeutet; wenn sich, was nicht zu bezweifeln, auch Buttersäure gebildet hatte, so beruht ihre Abwesenheit auf ihrer Löslichkeit in Wasser.

## *II. Neutraler Bestandtheil.*

Wie oben erwähnt, blieb bei Behandlung des Fuselöls mit kohlensaurem Kali ein Theil ungelöst, es schwamm auf der Lösung als undurchsichtiges braunes Oel von aromatischem Geruch. Zuvörderst wurde es von den darin suspendirten schleimigen Flocken abfiltrirt und darauf der Destillation unterworfen.

Anfänglich ging etwas Wasser über; die ersten Oeltropfen erschienen bei 250°, unter schwachem Sieden stieg die Temperatur allmählich auf 270°, wobei der ungleich grössere Theil überging; sie erhob sich dann auf 280°, da der Rückstand kaum den sechsten Theil mehr betrug und sich schwärzte, wurde mit der Erhitzung aufgehört.

Der fettartige Rückstand nahm beim Erkalten butterartige Consistenz an, reagirte schwach sauer und löste sich in warmem Weingeist. Zu wenig für eine genauere Analyse ist er für unverseiftes Fett aus der zugesetzten Seife zu halten.

Das Destillat unterschied sich von dem früheren Oel durch eine etwas hellere Farbe, schwach saure Reaction und geringen Acroleingeruch, der von Zersetzung des Fettes im Rückstand herrühren mochte. Da die saure Reaction bei längerem Stehen sich vermehrte, wiederholte ich die Behandlung mit schwacher kohlensaurer Kalilösung und die Destillation; bei letzterer hielt sich der Siedepunkt in engeren Grenzen und das Meiste destillirte bei 255—60°. Bei der Höhe des Siedepunktes konnte nach seinem Verhalten das Oel als fast unvermischt mit andern Verbindungen betrachtet werden — welche Verbindung aber ist das Oel selbst?

Wofern ich es mit einem Alkohol oder Aldehyd zu thun hatte, musste durch oxydirende Mittel die entsprechende Fettsäure gewonnen werden. Die Behandlung mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wie mit verdünnter Salpetersäure liessen nur eine unbedeutende Einwirkung bemerken; concentrirte Salpetersäure dagegen gab unter Entbindung rother Dämpfe

ein öliges Product von scharfem Baldriansäuregeruch. Der beobachtete Siedepunkt des Oels hätte auf einen Alkohol und eine entsprechende Säure von 22 Aeq. Kohlenstoff schliessen lassen; war es ein Aldehyd, worauf die mit salpetersaurem Silberoxyd beobachtete Reduction und die Bildung von Kupferoxydul bei der Destillation des kupferhaltigen Oels hindeuteten, so musste es nach dem Siedepunkt 28 C. enthalten und eine Säure von gleicher Höhe geben.

Grössere Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass ein Aether den neutralen Bestandtheil bilde; es spricht dafür der Umstand, dass bei längerem Stehen mit Wasser die saure Reaction sich verstärkte, es spricht dafür besonders das Verhalten gegen ätzende Alkalien.

Wässrige Natronlösung veränderte auch nach längerem Kochen kaum; Kochen mit weingeistiger Lösung hingegen machte die Oelschicht verschwinden, indem mit den Weingeistdämpfen die Dämpfe eines dem Halbchlorschwefel ähnlich riechenden Körpers entwichen. Nach Verjagung des Weingeistes schied ein Zusatz von Salzsäure ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem aber angenehmen Geruch aus, das nach einiger Zeit gerann, ungefähr bei 27° aber wieder flüssig wurde. Es reagirte sauer und löste sich leicht in Ammoniak; mit Chlorbaryum versetzt zeigte diese Lösung einen voluminösen Niederschlag, den ich mit ausgekochtem Wasser in einem bedeckten Trichter auswusch, bei 100° trocknete und einer Aequivalentsbestimmung unterwarf.

0,376 Gr. gaben
0,145 „ schwefels. Baryt.

$145 : 375 = 116,6 : x.$

$x = 304,6.$

$BaO + C_{30}H_{29}O_3 = 309,6.$

Um zufriedenstellendere Versuche anzustellen über die wahre Natur des Runkelrübenfuselöls und besonders des neutralen Theils fehlt mir das Material; ich übergebe nichtsdestoweniger die unvollendete Arbeit der Oeffentlichkeit in der Hoffnung, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein Product gelenkt werde, welches nicht weniger interessant als das Kartoffelfuselöl zu sein scheint.

# XV.
# Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wässer.

Von

*E. Chevandier* und *Salvétat.*

(*Ann. de chim. et de phys. tom. XXXIV, Mars 1852, 301.*)

*Erste Abhandlung.*

In einer frühern Abhandlung*) suchte ich zu beweisen, wie vortheilhaft die Bewässerung der Wälder für deren Wachsthum sei. Ich zeigte, dass ein Tannensamen nach 100 Jahren einen Baum erzeugen kann, der bis 85 Franken oder auch kaum 7 Franken werth sein wird, je nach der Wassermenge, welche dem Boden, auf dem sich der Same entwickelt, zugeführt wird.

Seit dieser Zeit war meine Aufmerksamkeit beständig auf diesen Gegenstand gerichtet, und ich erkannte, dass bei gleicher Wassermenge die Bewässerungen oft ungleiche Effecte hervorbringen. Aber das langsame Wachsthum der Wälder und mehrere andere mit der Frage verknüpfte Schwierigkeiten, gestatteten mir nicht, eine Beziehung zwischen der Menge und der Beschaffenheit der angewandten Wässer und der Holzmenge, deren Production ihnen zugeschrieben werden könnte, aufzufinden.

Durchdrungen von der Wichtigkeit eines solchen Studium untersuchte ich alljährlich, wie viel und was für Stoffe während einer gewissen Zeit zum Wachsthum der Pflanzen verbraucht, und wie viel und was für Stoffe dadurch erzeugt wurden.

In bergigen Gegenden, wo die Quellen so häufig sind, beobachtet man nicht selten Wässer, welche nahe bei einander aus der Erde hervorquellen, fast dieselbe Temperatur und denselben Boden haben und doch ganz auf verschiedene Weise auf die Vegetation der Wiesen einwirken, so dass diejenigen, welche die Bewässerung leiten, die einen als gute, die andern als schlechte Quellen bezeichnen. Nach der Erfahrung der Landwirthe vermin-

*) *Recherches sur l'influence de l'eau sur la végétation des forêts, 1844.* —

dert sich auch allmählich die gute Beschaffenheit jener Wässer durch die aufeinander folgenden Bewässerungen. Es scheint demnach, dass die befruchtende Beschaffenheit unabhängig vom Wasser selbst ist und bedingt wird durch einige in demselben aufgelöste Elemente.

Ich habe oft solche Thatsachen in den Vogesen beobachtet, wo die Wiesenbewässerung auf einer sehr hohen Stufe steht und jedes kleinste Wässerchen für die Wiesen benutzt wird.

Da der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft keine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung geben kann, so versuchte ich diese Frage dadurch aufzuklären, dass ich einige dieser Wässer, so wie die Ernten, die aus der Bewässerung damit hervorgingen, und den Boden, auf welchem sie gewachsen waren, untersuchte.

Salvétat und ich untersuchten zu diesem Zweck sieben einander nahe gelegene Quellen, welche in einem Thale der Vogesen analoge Verhältnisse in der Lage, in der Höhe über dem Meeresspiegel, der Temperatur und anscheinend in der Reinheit hatten; der Boden, welchen sie bewässerten, bot die grösste Analogie dar, und die geringen Differenzen in den Analysen rühren jedenfalls von der andauernden Einwirkung der Wässer selbst her, deren Einfluss wir studiren wollten. Zur bessern Uebersicht werden wir nur die relativen Resultate zweier dieser Quellen mittheilen.

Die Frage, welche wir zu beantworten suchten, war, ob ausser dem Wasser selbst noch befruchtende oder schädliche Stoffe darin gelöst wären, die die Wirkung des Wassers erhöhten oder beeinträchtigten.

Wir hatten demnach Rechenschaft zu geben über die Menge des zur Bewässerung angewandten Wassers, über die Natur und die Menge der darin gelösten Stoffe, über die Menge der geernteten Stoffe und über die Zusammensetzung dieser letzteren.

Im ersten Jahre, 1847, haben wir nach den örtlichen Gewohnheiten die Bewässerung geregelt, ohne die nämliche Menge des Wassers für jede der zum Versuche dienenden Wiesen anzuwenden. Die von der schlechten Quelle bewässerte Wiese erhielt:

vom 28. April b. z. 31. Mai 255744 Cb.-Meter für die Hectare.

Die von der guten Quelle bewässerte Wiese erhielt nur 164281 Cb.-M., nämlich vom 27. April bis zum 31. Mai 99029 Cb.-M. und vom 14. Juli bis z. 6. August, nach der Heuernte 65252 Cb.-M.

Das Gewicht der Ernte betrug vor dem Einbringen in das Magazin

2312 Kilogrm. von der schlechten Quelle,
7896 „ von der guten Quelle;

nämlich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Heu, | schlechte Quelle | 1533 Kilogrm., | gute Quelle | 5230 Kilogrm, |
| Grummt, | „ „ | 779 „ | „ „ | 2666 „ |

Sowohl das Heu allein als beide Schnitte, das Heu und das Grummt zusammen genommen, betragen demnach bei der von der schlechten Quelle bewässerten Wiese nur das Drittheil der Ernte der von der guten Quelle bewässerten Wiese. Diese verhalten sich zu einander wie 29 : 100.

Die angewandten Wassermengen stehen aber bei beiden Schnitten zusammen genommen in dem Verhältniss von 256 : 164 und bei dem Heu allein in dem Verhältniss von 256 : 99.

Diese Unterschiede zeigen auf das Deutlichste, wie die verschiedene Production nicht durch die Menge des verbrauchten Wassers bedingt ist, weil die Wiese, welche die geringste Menge erhielt, dreimal so viel als die andere erzeugte.

Diese ersten Resultate veranlassten uns, im folgenden Jahre, 1848, gleiche Wassermengen anzuwenden. Wir regelten den Abfluss so, dass er bei beiden Wiesen derselbe war; nach der Heuernte mussten wir diese Bewässerung wegen Mangel an Wasser aufgeben.

Die Bewässerung dauerte vom 13. April bis zum 31. Mai. Die von der schlechten Quelle bewässerte Wiese erhielt auf die Hectare 126273 Cb.-M. Die von der guten Quelle bewässerte Wiese erhielt auf die Hectare 130311 Cb.-M.

Das Gewicht der Ernten betrug vor dem Einbringen in das Magazin

2749 Kilogr. für die schlechte Quelle,
10469 Kilogr. für die gute Quelle;

nämlich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Heu, | schlechte Quelle | 1786 Kilogrm., | gute Quelle | 7369 Kilogrm., |
| Grummt, | „ „ | 963 „ | „ „ | 3100 „ |

Demnach betrug die Ernte der von der schlechten Quelle bewässerten Wiese im Jahre 1848, bei gleicher Wassermenge und bei gleicher Zeit, ohngefähr den vierten Theil von der mit der guten Quelle bewässerten Wiese.

| | |
|---|---|
| Denn die Heuernten stehen in dem Verhältniss von | 24 : 100, |
| die Grummternten | 31 : 100, |
| und die Summe beider Ernten | 26 : 100. |

Die Ernten wurden stets an demselben Tage und von demselben Mann mit der Sense gehauen, um so viel als möglich vergleichbare Bedingungen zu erhalten.

Wiewohl die zur Bewässerung im Jahre 1848 angewandten Wassermengen geringer waren als die des Jahres 1847, so blieben sie doch innerhalb der Grenzen der reichlichsten Bewässerung; sie sind bedeutender als das Mittel der von Boussingault angegebenen Mengen. Denn wir gaben auf ein Quadrat-Meter Wiese ohngefähr 13 Cb.-M. Wasser, während man sich nach Boussingault in Deutschland mit 5 Cb.-M. und in den Vogesen mit 9 Cb.-M. begnügt.

Die Wässer haben demnach auf jeder unserer Wiesen alles das hervorbringen können, was das Wasser überhaupt erzeugen kann; denn eines Theils haben wir mehr als die gewöhnlichen Mengen angewandt, auf der andern Seite wussten wir aus der täglichen Praxis in jener Gegend recht wohl, dass wir das nützliche Maass nicht überschritten.

Der Einfluss, welchen gleiche Wassermassen, die der Boden regelmässig während der Entwicklung der jungen Pflanzen erhielt, ausüben, lässt sich leicht beurtheilen, wenn man erwägt, dass das so fruchtbare Regenwasser anstatt der von uns in 7 Wochen angewandten 13 Cb.-M. im Mittel im nördlichen Frankreich nur zwei Drittel Cb.-M. auf ein □M. für das ganze Jahr beträgt. Denn nach de Gasparin beträgt die mittlere Regenmenge jährlich in dieser Region 656 Millimeter.

Vergleichen wir die Resultate mit denen, welche Payen und Richard angeben, so finden wir, dass die eine unserer Wiesen in ihrer Production den mittelmässigen Wiesen entspricht, während die andere die besten Wiesen übertrifft.

Payen und Richard geben das Product zweier Schnitte in den Wiesen mittlerer Beschaffenheit zu 2400—3000 Kilogrm.

auf die Hectare an, während wir bei zwei Schnitten auf der von der schlechten Quelle bewässerten Wiese 2300 bis 2700 Kilogrm. erhielten.

Payen und Richard nehmen die Production für die Wiesen erster Qualität zu 7000 und 7200 Kilogr. an, während wir bei der von der guten Quelle bewässerten Wiese 7900 bis 10500 Kilogrm. Heu und Grummt erhielten.

Dieses Resultat wird bestätigt durch die Vergleichung der Angaben Boussingault's. Er schätzt das mittlere Ergebniss der in dem östlichen Frankreich gut bewässerten Wiesen auf 5000 Kilogrm. Heu und Grummt, und die Wiesen seines Gutes zu Bechelbronn ergeben seit einigen Jahren im Mittel 4345 Kilogrm. Heu und Grummt.

Man ersieht, dass wir bei gleichen Wassermengen und unter übrigens ganz vergleichbaren Verhältnissen, durch eine unserer Quellen die bestmöglichsten Resultate und durch die andere mittelmässige Resultate erhalten haben. Wir mussten daher in der Beschaffenheit ihrer Wässer die Ursachen suchen, welche die Ernten im Verhältniss von 1 : 3 und 1 : 4 variiren liessen. Diese verschiedene Beschaffenheit ist oft Grund, dass die kostspieligen Bewässerungsarbeiten, anstatt die Production zu erhöhen, ihren Ruin herbeiführen können, wenn man nicht hinreichende Aufmerksamkeit auf die Wahl der Wässer verwendet.

Bisher verglichen wir die Ernten in ihrem natürlichen Zustande; unser Gegenstand nöthigte uns, die Producte der Ernten genauer zu untersuchen und für eine jede die Mengen trockner Substanzen und die darin enthaltenen relativen Mengen der organischen und mineralischen Stoffe zu bestimmen.

Wenn wir annehmen, dass die so viel als möglich zerkleinerten Producte, nachdem sie keine Verlustabnahme nach mehreren Austrocknungen bei 140° in der trocknen Leere zeigten, als vollkommen trocken zu betrachten sind, so fanden wir, dass unser Heu, zur Zeit der Ernte, 21 bis 27 p. C. Feuchtigkeit und nach einem einjährigen Aufbewahren im Magazin $12^1/_2$ bis 14 p. C. enthielt.

Unser Grummt enthielt während der Ernte 24 bis 34 p. C. Feuchtigkeit und nach einjährigem Aufbewahren 14 bis 15 p. C.

Die von der schlechten Quelle berieselte Wiese erzeugte im Jahre 1847 nur 28 p. C. von dem, was die von der guten Quelle

berieselte Wiese an trockner Substanz lieferte, im Jahre 1848 lieferte sie nur 25 p. C.

Die Mengen von Asche in 100 Theilen trockner Substanz sind:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Heu, | durch d. schlechte Quelle, | 6,03, | durch d. gute Quelle | 5,28, |
| Grummt, | „ „ „ „ | 9,09, | „ „ „ „ | 9,58. |

Diese Mengen sind etwas geringer, als die von Berthier aus bei 110° getrockneten Stoffen, welche waren

für Heu von Wiesen 9 p. C.,
Grummt 10 p. C.

Man ersieht hieraus, dass das Grummt stets mehr Asche liefert als das Heu. Auch fand ich in der Grummtasche mehr Kieselsäure als in der Heuasche.

1848 entzog die Ernte dem Boden von einer Hectare an mineralischen Substanzen:

für die schlechte Quelle 141 Kilogrm.,
„ „ gute „ 525 „

Die Mengen der entsprechenden organischen Substanz waren:

für die schlechte Quelle 1875 Kilogrm.,
„ „ gute „ 7499 „

welche enthielten:

| | Schlechte Quelle. | Gute Quelle. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 919 K. | 3672 K. |
| Wasserstoff | 109 | 410 |
| Sauerstoff | 815 | 3287 |
| Stickstoff | 32 | 130 |

Die verschiedenen analysirten Mengen von Heu und Grummt boten mit Ausnahme des Stickstoffes nur geringe Abweichungen dar.*)

Wir erwähnten früher, dass wir in der Menge oder in der Natur der von den Berieselungswässern gelösten Stoffe die Ur-

*)

| | Kohlenstoff | | Wasserstoff | | Sauerstoff | | Stickstoff | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Heu | Grummt | Heu | Grummt | Heu | Grummt | Heu | Grummt |
| Schlechte Quelle | 49,16 | 48,55 | 5,94 | 5,62 | 43,05 | 44,41 | 1,85 | 1,42 |
| Gute Quelle | 48,55 | 50,01 | 5.52 | 5,33 | 44,28 | 42,71 | 1,65 | 1,95 |

sachen der Verschiedenheiten in den Ernten suchen müssten. Wir untersuchten daher die Gase,*) die mineralischen und die organischen Stoffe, welche im Wasser gelöst oder suspendirt enthalten sind.

In den beiden Quellen, welche wir als Typus der schlechten und der guten Qualität der Wässer annahmen, war die Menge und die Natur der gelösten Gase fast gleich. Die mineralischen Stoffe zeigten hinreichende Aehnlichkeit, um annehmen zu können, dass beide Quellen aus demselben unterirdischen Bassin kämen, und dass sie, ehe sie an die Oberfläche der Erde gelangen, sich verändern und entweder einige ihrer Elemente an den von ihnen durchsickerten Boden abgeben, oder von diesem verschiedene Mengen organischer Stoffe aufnehmen. Die letzteren sind dunkelbraun und scheinen Huminsäure, Humin und Quellsäure zu sein. Wir fanden keine Ammoniaksalze.

Die von diesen Wässern gelösten Gase sind Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelwasserstoff.

Ihre Gesammtmenge für eine Hectare beläuft sich:

1847: schlechte Quelle auf 7532 C. M., gute Quelle auf 4804 C. M.,
1848: „ „ „ 3719 „ „ „ „ 3810 „

Man ersieht, dass das Gesammtvolumen der gelösten Gase ohne Einfluss auf die Differenzen in der Menge der Producte zu sein scheint, weil das Verhältniss der Ernten von 1847 wie 28 : 100, während das der Gase wie 5 : 3 war, und im Jahre 1848 25 : 100 betrug, als das der Gase 1 : 1 war.

Eben so verhält es sich, wenn jedes dieser Gase für sich untersucht wird.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure, welche im Jahre 1847 einer Hectare geliefert wurde, betrug

f. d. schlechte Quelle 793 C. M. u. f. d. gute Quelle 641 C. M.

1848 hingegen betrug sie

f. d. schlechte Quelle 391 C. M. u. f. d. gute Quelle 508 C. M.

Die Menge des Sauerstoffes betrug 1847

f. d. gute Quelle 2404 C. M. u. f. d. gute Quelle 1544 C. M.

Die Menge des Stickstoffes

f. d. schlechte Quelle 4143 C. M. u. f. d. gute Quelle 2530 C. M.

---

*) Die Analysen der Gase wurden von Léwy gemacht.

1848 waren die Mengen von Sauerstoff und Stickstoff offenbar gleich für beide Quellen.

Wiewohl die Menge des Schwefelwasserstoffes sehr gering war, so glaubten wir doch, wegen der besonderen Wirksamkeit der in den Pyrenäen oder zu Aix in Savoien befindlichen Schwefelquellen bei der Bewässerung und vorzüglich wegen der merkwürdigen, von Naville an den Ufern der Mosel erhaltenen Resultate, dass darin die Ursache der Fruchtbarkeit der guten Quelle zu finden sei; aber die gefundenen Zahlen zeigen uns, dass dem nicht so sei, weil im Jahre 1847

die schlechte Quelle 193 Cb.-M. Schwefelwasserstoff,
und die gute Quelle nur 89 Cb.-M. lieferte.

1848 waren die Mengen ziemlich nahe stehend, sie betrugen:
f. d. schlechte Quelle 95 Cb.-M. u. f. d. gute Quelle 70 Cb.-M.

Die Ursache der bei den Ernten dargebotenen Verschiedenheiten kann daher weder in der Natur noch in der Menge der gelösten Gase gesucht werden.

Die in diesen Wässern angetroffenen mineralischen Stoffe sind Kieselsäure, Chlor, Jod, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und arsenige Säure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd.

Diese Substanzen kamen in verschiedenen Zuständen vor: bald sind sie in Wasser, bald nur in Chlorwasserstoffsäure löslich, bald endlich in beiden unlöslich. Von den unter dieser letzteren Form auftretenden glauben wir, dass sie ohne Einfluss auf die Vegetation sind. Von einigen sind unbestimmbare Mengen darin, so das Jod, die Phosphorsäure, arsenige Säure, das Manganoxyd.

Zur Bestimmung der Menge der gelösten oder in den Wässern suspendirten Stoffe wurden beträchtliche Mengen von Flüssigkeit langsam verdampft. Es wurden täglich 40 bis 50 Liter Wasser im Ganzen 1 Cb.-M. verdampft.

Die Menge dieser mineralischen Stoffe, welche 1848 durch die Bewässerung auf eine Hectare kamen, betrug:

2070 Kilogrm. für die schlechte Quelle
und
nur 1622 Kilogrm. für die gute Quelle.

Um aber zu beweisen, dass die grössere Menge erdiger oder salziger Stoffe ohne Einfluss auf die Ernte gewesen ist bemerken wir, dass eine dritte, ebenfalls gute Quelle, noch mehr als die schlechte Quelle, nämlich 2178 Kilogrm. mineralischer Stoffe lieferte.

Wir wollen jetzt die wesentliche Wirkung derjenigen Substanzen untersuchen, welche wir in erheblichen Mengen und entweder in Wasser oder in Säuren löslich gefunden haben.

Die Kieselsäure bot ein besonderes Interesse dar, da sie die Vegetation der Gräser begünstigen kann, in deren Asche sie in beträchtlicher Menge angetroffen wird. Die schlechte Quelle hat aber eine grössere Menge Kieselsäure, als die gute Quelle. 1848 lieferte die erstere 171 Kilogrm. und die zweite 156 Kilogrm. auf die Hectare. Da nun aber die gute Quelle No. 2, welche wir oben erwähnten, 253 Kilogrm. Kieselsäure lieferte, so ist es klar, dass die durch die Bewässerung zugeführten Kieselsäuremengen in diesen drei Fällen keine Beziehung zu den eingeernteten Stoffen haben. Kali und Natron werden als sehr befruchtende Substanzen angesehen. Indessen wäre in dieser Hinsicht der Vortheil auf Seite der schlechten Quelle, da sie 1848 einer Hectare 312 Kilogrm. von diesen Basen lieferte, während die gute Quelle nur 233. Man kann daher in diesen beiden Elementen die befruchtende Kraft der guten Quelle nicht suchen.

Eisenoxyd hat bekanntlich auf die Vegetation einen günstigen Einfluss, wenn es in passenden Mengen vorhanden ist, während ein Ueberschuss davon nachtheilig sein kann. Wir können ihm im vorliegenden Falle weder grosse Wirksamkeit noch grossen Nachtheil zuschreiben, denn die von beiden Quellen gelieferte Menge war sehr klein und beinahe dieselbe. Diese Mengen betrugen auf eine Hectare:

| | Schlechte Quelle. | Gute Quelle. |
|---|---|---|
| 1847: | 0,8 K. | 0,6 K. |
| 1848: | 0,4 K. | 0,5 K. |

Die schlechte Quelle lieferte demnach 1847 mehr Eisenoxyd als die gute Quelle. Das Gegentheil fand 1848 statt. Wir können demnach die Differenzen in der Ernte nicht dem Eisenoxyd zuschreiben.

Der Kalk kann wie das Eisen je nach der Menge verschieden wirken. Er befand sich in unsern Quellen fast allein als

kohlensaurer Kalk, und zufolge seiner Menge konnte seine Wirkung nur günstig sein.

1848 lieferte die schlechte Quelle einer Hectare 280 Kilogrm. Kalk und die gute Quelle nur 144 Kilogrm., aber die gute Quelle No. 2 lieferte 318 Kilogrm. Hieraus ersieht man, dass diese Mengen keine Beziehung zu den Verschiedenheiten der Ernten haben konnten.

Die Magnesia wird im Allgemeinen als schädlich betrachtet. Sie befindet sich als Carbonat in unsern Quellen.

1848 lieferte die schlechte Quelle einer Hectare 114 Kilogrm. dieser Substanz und die gute Quelle 32 Kilogrm.

Wenn wir aber davon in der schlechten Quelle mehr als in der guten finden, so bietet die gute Quelle No. 2 noch mehr, denn sie lieferte 240 Kilogrm. Die Magnesia war demnach auch nicht die Ursache der verschiedenen Production.

In Betreff der Schwefelsäure, Kohlensäure, des Chlors, der Thonerde, sind wir zu denselben Schlüssen genöthigt.

Wir können demnach die Lösung des Problems nur in den gelösten organischen Substanzen suchen.

Zufolge der procentischen Zusammensetzung dieser Stoffe,*) welche in beiden zum Typus dieser Arbeit dienenden Quellen gefunden wurden, finden sich der Wasserstoff und der Sauerstoff in demselben Verhältnisse. Aber in der schlechten Quelle beträgt der Kohlenstoff 54,54, während er in der guten Quelle auf 51,46 sinkt.

Umgekehrt sinkt für die schlechte Quelle der Stickstoff auf 2,38 herab, während er sich in der guten Quelle auf 5,73 erhöht.

Die organischen Stoffe unserer beiden Quellen sind demnach in der schlechten Quelle an Kohlenstoff und in der guten Quelle an Stickstoff reicher.

Der Stickstoff der guten Quelle verhält sich zu dem der schlechten wie 100 : 42, während sich der Kohlenstoff der schlechten Quelle zu dem der guten Quelle wie 100 : 94 verhält.

---

| *) | Kohlenstoff. | Sauerstoff. | Wasserstoff. | Stickstoff. |
|---|---|---|---|---|
| Schlechte Quelle | 54,54 | 37,52 | 5,56 | 2,38 |
| Gute Quelle | 51,46 | 37,12 | 5,69 | 5,73 |

Wir werden sehen, dass in diesen beiden Verhältnissen die wirkliche Ursache der Differenzen in der fruchtbar machenden Kraft liegt, wenn wir die Gesammtmasse der organischen Stoffe und des darin enthaltenen Stickstoffs, der durch die Bewässerung einer Hectare zugeführt wurde, betrachten.

1848 lieferte die schlechte Quelle einer Hectare 828 Kilogrm. organischer Substanz und die gute Quelle 756 Kilogrm., also 72 Kilogrm. weniger.

Noch entscheidender ist es, dass 1847 die schlechte Quelle 1677 Kilogrm., die gute Quelle nur 953 Kilogrm. lieferte.

Eine Quelle ist daher nicht fruchtbarer als eine andere, wenn sie eine grössere Menge organischer Substanzen liefert, denn in dem letzteren Falle lieferte die schlechte Quelle zweimal so viel als die gute.

Hinsichtlich des in der organischen Substanz enthaltenen Stickstoffs lieferte 1848 das Wasser der schlechten Quelle einer Hectare 20 Kilogrm. Stickstoff, und das der guten Quelle 43 Kilogrm.

1847 lieferte die schlechte Quelle 40 Kilogrm. und
die gute „ 55 „

Die Menge des Stickstoffs der organischen Substanz war demnach bei den Bewässerungen der schlechten Quelle im Jahre 1847 und bei den Bewässerungen der guten Quelle im Jahre 1848 beinahe dieselbe.

Nehmen wir auf der andern Seite nur die Bewässerungen des Frühjahrs von 1847 und die darauf folgende Heuernte, so bleibt das Verhältniss zwischen den Ernten dasselbe, nämlich 1 für die schlechte Quelle und 3 für die gute, während die Mengen des Stickstoffs der organischen Substanzen, welche das Berieselungswasser einer Hectare zuführte,

für die schlechte Quelle 40 Kilogrm.,
und „ „ gute „ nur 33 „

betragen.

In diesem Falle fällt demnach die grösste Production mit der geringsten absoluten Menge Stickstoff zusammen.

Es genügt demnach auch nicht, damit eine Quelle fruchtbarer sei als eine andere, dass die absolute Menge des in den organischen Stoffen enthaltenen Stickstoffs grösser sei.

Sucht man aber, anstatt nur die absoluten Mengen der organischen Stoffe oder des in ihnen enthaltenen Stickstoffes in Betracht zu ziehen, die relativen Verhältnisse des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, welche in jenen enthalten sind, so findet man, dass 100 Kohlenstoff*) in guten Quellen im Mittel 11 Stickstoff und in den schlechten Quellen höchstens 4 Stickstoff entsprechen; daraus ersieht man, dass die befruchtenden Eigenschaften unserer guten Quellen beständig darauf beruhen, dass sie im Verhältniss zum Kohlenstoff dreimal mehr Stickstoff enthalten.

Oder mit andern Worten, die Wässer der guten Quellen bringen grössere Fruchtbarkeit hervor, weil ihre organischen Stoffe ohngefähr 6 p. C. Stickstoff enthalten, während die der schlechten Quelle nur 2 p. C. enthalten und kohlenstoffreicher sind.

1000 Kilogrm. Düngerlauge enthalten in ihren organischen Substanzen 600 Grm. Stickstoff.

Zufolge Boussingault's und Payen's Tabelle der Aequivalente der Dünger beträgt die jährliche normale Düngung für eine Hectare 66000 Kilogrm. Düngerlauge; 1 Hectare empfängt demnach 40 Kilogrm. Stickstoff. Diess ist genau das Resultat, welches wir 1848 von der guten Quelle erhalten haben, welche ohngefahr 130 Millionen Kilogrm. Wasser zur Berieselung einer Hectare lieferte. Da 1000 Kilogrm. Wasser der guten Quelle welche ohngefahr 1 Cb.-M. entsprechen, 0,33 Grm. Stickstoff enthalten, so werden die 130 Millionen Kilogrm. 43 Kilogrm. Stickstoff geliefert haben.

Die so vorzügliche befruchtende Kraft der guten Quelle bei der Bewässerung einer Wiese darf uns nicht wundern, da wir dieses Wasser als eine sehr verdünnte Düngerlauge betrachten können.

---

*) 100 Kohlenstoff entsprechen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Gute Quelle | No. I. | 11,13 | Stickstoff, |
| | No. II. | 9,59 | „ |
| | No. III. | 11,89 | „ |
| Schlechte Quelle | No. I. | 4,36 | Stickstoff, |
| | No. II. | 1,37 | „ |
| | No. III. | 4,01 | „ |

*Schlüsse.*

1. Von zwei ähnlich gelegenen Quellen, deren Wässer zur Berieselung in gleichen Mengen angewandt wurden und die verschiedene Ernten erzeugten, scheinen die guten Wirkungen der die Fruchtbarkeit erhöhenden Quelle nicht herzurühren:

von den im Wasser aufgelösten Gasen,

von darin enthaltenen löslichen alkalischen und erdigen Salzen,

von der Kieselsäure,

vom Eisen,

von der Masse der in den Wässern gelösten organischen Stoffe.

2. Diese fruchtbar machenden Eigenschaften scheinen im Verhältniss zu dem Stickstoff zu stehen, welcher in den organischen Substanzen des Wassers enthalten ist.

3. Es genügt aber nicht die absolute Menge des Stickstoffs zu betrachten, es muss noch das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen in Erwägung gezogen werden.

4. Berücksichtigt man die mineralischen Stoffe nicht, so nähert sich eine fruchtbarmachende Quelle sehr einer sehr verdünnten Düngerlauge.

---

# XVI.

# Ueber die bei der Raffinerie zurückbleibende Kohle und ihre Anwendung in der Agricultur.

Von

***A. de Romanet.***

*(Compt. rend. tom. XXXIV. 388.*)*

*(Zweiter Theil.)*

(Auszug.)

Um die öconomischen Resultate der Anwendung der Thierkohle der Raffinerien auf die Urbarmachung der uncultivirten

---

*) D. J. B. LV, p. 470.

Ländereien zu berechnen, muss man sich genaue Rechenschaft geben, welches Resultat bei der Urbarmachung von Haideboden ohne Mitwirkung von Thierkohle erhalten wird.

Ich nehme z. B. ein Gut an, wie es deren im Innern Frankreich giebt, bestehend aus 7 bis 8 Hectaren natürlicher Wiesen, welche seit Menschengedenken nicht gedüngt wurden und eine sehr kleine Menge Heu, mit mehr oder weniger Binsen vermischt, liefern; ferner aus 80 bis 100 Hectaren Ackerboden, und fast eben so viel Haideboden, welcher zur Weide des Viehes im Allgemeinen, aber vorzüglich der Schafe dient. Man darf nicht glauben, dass diese Haiden für den Besitzer unfruchtbar sind; denn sie erzeugen die Wolle, nähren das junge Vieh und liefern Dünger für den Ackerboden. Mit Hülfe dieser Haiden unterhält der Besitzer des Gutes das ganze Jahr hindurch eine Heerde von Schafen, welche im Stall nur übernachten, ohne darin Nahrung zu erhalten, deren Dünger mit dem des Zugviehes seinen Ackerboden düngt.

Ich setze jetzt den Fall, er macht binnen wenigen Jahren das Drittheil seiner Haiden, vielleicht 30 Hectaren, urbar; er wird genöthigt, seine Heerde auf ein Drittheil zu reduciren, denn er wird ihr nicht zur Ausgleichung eine aequivalente Strecke seines alten Bodens zur Weide überlassen können, weil, während der drei ersten Jahre ohngefähr, die urbargemachten Haiden ohne Mithülfe von Thierkohle keine Ernten geben. Er wird demnach um ein Drittheil die Summe des Düngers, den seine Heerde erzeugte, vermindern und gleichzeitig seinen Ackerboden, den er nothwendiger Weise, um Nutzen daraus zu ziehen, düngen muss, um ein Drittheil vermehren. Er geht demnach rasch einem unvermeidlichen Ruin entgegen. Wenn er anstatt seiner Haiden künstliche Wiesen erhalten könnte, so würde das Resultat ganz anders sein: er würde die Weide durch die Stallfütterung ersetzen; er würde weniger Hutkosten und mehr Dünger haben. Aber es verhält sich hiermit anders; auf dem mageren und kalkfreien Boden, auf welchem sich in der Regel die Haiden befinden, gedeiht ohne Mergelung keine Pflanze, welche man zur Bildung der künstlichen Wiesen cultivirt. Nun ist aber in diesen Gegenden die Mergelung oft unmöglich, wegen der Entfernung, wo der Mergel gefunden wird. Es müssen sich demnach die Folgen unkluger Urbarmachungen einstellen. Diess

ruinirt alle die Anbauer, welche aus den östlichen Departements kommen, und einige Oeconomien in einem Lande einführen wollen, dessen Vortheile und Nachtheile sie nicht kennen.

Stellen wir uns nun ein ähnliches Besitzthum vor, und denken wir uns daselbst einen intelligenten Oeconomen, welcher die Nutzanwendung der Thierkohle der Raffinerien kennt. Ich nehme an, er mache zuerst 5 Hectaren Haide urbar, um dann, wenn es vortheilhaft ist, eben so fortzufahren. Er besäet sie unmittelbar und wenn er klug genug ist, sucht er nicht im ersten Jahre beträchtlich seine Getreideernte zu vermehren, sondern überlässt zur Weide eine gleiche Strecke alten Bodens, um seine Heerde nicht zu verändern. Es bleibt ihm dann eine der Strecke seines alten Bodens, welchen er ruhen lässt, proportionale Menge Stalldüngers. Was wird er mit diesem Dünger anfangen? Ich sehe hier eine gewisse und unmittelbare Verbesserung in der Tologne und allen andern Provinzen, welche viele Haiden besitzen. Diesen Dünger wird er auf seine natürlichen Wiesen bringen, welche ihm nur eine sehr mittelmässige Menge Heu einbringen, weil die niemals gedüngt worden sind, und die von dem Jahre an, wo sie eine hinreichende und rationelle Menge Stalldüngers erhalten haben, ihm eine Menge von gutem Heu liefern werden, welche doppelt so gross ist, als die, welche er früher daraus zog.

Ich gebe hier nicht etwa grundlose Annahmen, sondern ich stütze mich auf seit langer Zeit bei uns gemachte Erfahrungen.

So hat sich die Bretagne nicht mit der Thierkohle, welche unsere Raffinerien liefern, begnügt, sondern sie hat auch solche aus Belgien, den Niederlanden, England, den Hansestädten, Oesterreich, Dänemark, Schweden und vorzüglich Russland bezogen; und ihre Zufuhr hat sich so sehr vermehrt, dass die aus dem Ausland gekommenen Mengen, welche vor 1837 kaum eine Million Kilogrammen betrugen, sich im Mittel in dem einen Hafen von Nantes auf 10 Millionen Kilogrammen im Jahre, während des Jahrzehntes 1837 bis 1847, beliefen. Wenn diesen aus dem Ausland bezogenen 10 Millionen Kilogrammen die mittlere Menge von 6 Millionen Kilogrammen hinzugerechnet wird, welche Nantes während dieser Periode aus den französischen Raffinerien bezogen hat, so kommen 16 Millionen Kilo-

grammen, welche jedes Jahr in dem einen Hafen von Nantes eingegangen sind, heraus, welche, da 95 Kilogrammen ein Hectoliter betragen, für diese Stadt eine jährliche Totalmenge von 168,000 Hectoliter geben, welche jährlich 33,600 Hectaren urbargemachten Boden fruchtbar machen können.

---

# XVII.

# Notizen.

## *1) Ueber erregten Sauerstoff.*

Fremy und Becquerel haben (*Compt. rend. t. 34, 399*) die erste Abtheilung einer Arbeit „über die Eigenschaften elektrisirter Körper" im Auszuge mitgetheilt. Die Hauptresultate ihrer Beobachtungen in Bezug auf den elektrisch erregten Sauerstoff, das sogenannte Ozon, sind folgende.

1. Die voltaische Säule kann nicht zur Untersuchung der Natur des Ozons gebraucht werden, da sich das active Princip in dem Sauerstoff der Säule nur in sehr geringer Menge findet. Wir haben demnach alle Methoden, welche den Sauerstoff elektrisiren können, untersuchen müssen.

2. Der Lichtbogen, welcher durch die Unterbrechung des elektrischen Stromes gebildet wird, scheint den Sauerstoff nicht wie der gewöhnliche elektrische Funke zu modificiren, weil die damit verbundene Temperaturerhöhung wahrscheinlich die Wirkung der Elektricität aufhebt; aber zufolge unserer Beobachtungen kann dieser Bogen Verbindungen der Gase unter sich veranlassen, wobei er ebenso wie der Platinschwamm und wie die Elektricität wirkt. Durch seinen Einfluss haben wir direct den Stickstoff mit Sauerstoff zu Salpetersäure, den Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak, die schweflige Säure mit Sauerstoff zu wasserfreier Schwefelsäure verbunden.

3. Der durch die Inductionsströme und durch den von Rhumkorf kürzlich construirten Apparat erzeugte Funke wirkt eben so wie der der gewöhnlichen Maschinen, und wir konnten mit demselben ohne Mühe alle mit der Maschine gemachten Versuche wiederholen.

4. Der reine Sauerstoff, welcher nebst einem Streifen Jodkaliumstärkepapier in einer Glasröhre eingeschlossen enthalten war, konnte durch eine Anzahl Funken, die die Aussenfläche der Röhre berührten, elektrisirt werden; nach einigen Funken fing das Papier an sich zu bläuen. Diese Färbung rührte von der Elektrisirung des Sauerstoffs und nicht von der Zersetzung des Jodürs her: denn es findet keine Einwirkung statt, wenn dieselbe Operation mit Jodür im Wasserstoff vorgenommen wird.

Diese Thatsache ist um so merkwürdiger, als der Sauerstoff hier ohne die Mitwirkung der Metalldrähte, und folglich ohne durch den elektrischen Funken übergetragene Theilchen elektrisirt wird.

5. Der nach den verschiedenen Methoden bereitete Sauerstoff, z. B. durch Glühen der Oxyde des Mangans, des chlorsauren Kalis, des Quecksilbers, Silbers, durch Zersetzen des Wassers mittelst der Säule erlangt den Geruch und die ausgezeichneten oxydirenden Eigenschaften, wenn er elektrisirt wird; diese Eigenschaften zeigen sich auch bei dem reinsten Sauerstoff. Der so elektrisirte Sauerstoff verliert seine oxydirenden Eigenschaften, wenn er mit Jodkalium zusammen kommt, aber er erlangt seinen Geruch und seine chemische Thätigkeit wieder, sobald er von Neuem elektrisirt wird. Dieser Versuch kann mit demselben Gase unendliche Male wiederholt werden.

Alle diese Thatsachen zeigen, dass die oxydirende Kraft des elektrisirten Sauerstoffs nicht durch einen in diesem Gase enthaltenen fremden Körper bedingt wird. Die folgenden Versuche hatten den Zweck, ein gegebenes Volumen Sauerstoff in der Kälte vollständig vom Quecksilber, Silber oder Jodkalium absorbirbar zu machen.

6. Wenn reiner und trockener, in einer Reihe von Röhren enthaltener Sauerstoff elektrischen Funken ausgesetzt wird und wenn dann eine der Enden dieser Röhren abgebrochen wird, um das Volumen des Gases zu erfahren, welches unmittelbar von alkalischem Jodür absorbirbar ist, so bemerkt man, dass die Veränderung mehrere Stunden hindurch im Verhältniss zur Zeit der Elektrisirung zunimmt, und dass sie dann wieder abzunehmen scheint, da wahrscheinlich der elektrische Funke das, was er zuerst erzeugt hat, wieder zerstört.

7. Die Schwierigkeiten, welche der vorhergehende Versuch darbietet, veranlassten uns, die Einwirkung des elektrisirten Sauerstoffs auf gewisse absorbirende Körper zu untersuchen, welche sich unmittelbar mit dem elektrisirten Sauerstoff verbinden und dieses Gas der Zersetzung eines Ueberschusses von Elektricität entziehen können. Wir liessen daher eine Anzahl elektrischer Funken durch kleine mit Sauerstoff gefüllte eudiometrische Röhren gehen, welche theils durch feuchtes Quecksilber, theils durch Jodkaliumlösung gesperrt waren oder eine feuchte Silberplatte enthielten. Wir sahen dann, wie der Sauerstoff regelmässig durch die Wirkung des elektrischen Funkens absorbit wurde; bei einigen Versuchen fand eine vollständige Absorption statt.

8. Um alle Zweifel über die eigenthümliche Thätigkeit des elektrisirten Sauerstoffs zu beseitigen, versuchten wir die vorhergehenden Experimente in verschlossenen Röhren zu wiederholen. Wir brachten daher in mit reinem Sauerstoff gefüllte Röhren Jodkalium und feuchtes Silber. Wir elektrisirten diese Röhren mehrere Tage lang; der Funke, welcher in den ersten Tagen sehr glänzend war, wurde immer blasser und endlich fast unsichtbar. Dann zerbrachen wir die Röhre unter Wasser; die Flüssigkeit drang rasch ein und füllte sie ganz aus, ein Zeichen, dass ein luftleerer Raum erzeugt und der Sauerstoff folglich in der Kälte vom Silber und dem Jodkaliun vollständig absorbirt worden war.

Wir müssen hinzufügen, dass wir uns, um diese Versuche entscheidend zu machen, vorher überzeugt hatten, 1) dass das reine Wasser, die Glaswände und die den Funken zuführenden Platindrähte den Sauerstoff nicht absorbiren konnten; 2) dass das Wasser nicht nöthig ist, die Thätigkeit des Sauerstoffs zu entwickeln, dass es aber nöthig ist, um den erregten Sauerstoff auf die Metalle oder das Jodkalium einwirken zu lassen; 3) dass der elektrische Funke an und für sich das Jodkalium nicht zersetze.

---

### 2) *Gasverdichtungs-Versuche.*

Die Sitzungsberichte d. Kais. östr. Akad. d. Wissenschaften (math. nat. Classe VI. Bd. 5. Heft p. 557) geben Nachricht von

neuen Versuchen über die Wirkung sehr starker Druckgrade auf verschiedene Gase, welche von Dr. J. Natterer unter Redtenbacher's Mitwirkung angestellt worden sind. Bei Stickgas zunächst fand sich das Resultat, dass für dasselbe das Mariotte'sche Gesetz bei sehr hohem Drucke nicht mehr gilt. Weiter ergab sich, dass bei sehr hohem Drucke überhaupt alle Gase sich in einem weit geringeren Verhältnisse zur angewandten Kraft verdichten lassen, dass jedoch bei gleichen Kräften die Dichten der einzelnen Gase ganz verschieden sind. Wenn man durch den Druck von einer Atmosphäre in einen bestimmten Raum das Volumen 1 der folgenden Gase drücken kann, so wird man durch 3600 Atmosphären nicht wie das Mariotte'sche Gesetz verlangt 3600 Volumina desselben hineindrücken können, sondern

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| von | Stickgas | nur | 710 | Vol. |
| „ | Kohlenoxydgas | „ | 730 | „ |
| „ | atmosphär. Luft | „ | 800 | „ |
| „ | Leuchtgas | „ | 850 | „ |
| „ | Wasserstoffgas | „ | 1040 | „ |

Bei keinem der genannten Gase konnte durch den Druck von 4000 Atmosphären unter Anwendung von — 80° die Liquifaktion bewirkt werden.

---

*3) Propylamin aus Mutterkron, aus Harn und Leberthran.*

Nach F. L. Winkler (N. Rep. d. Pharmacie v. Buchner Bd. I, Heft 3) erhält man durch Destillation des Ergotins mit Kali ausser Ammoniak Propylamin $NH_2, C_6H_7$. Der Verf. glaubt, dass es darin präexistire und nicht erst durch die Einwirkung des Kali's gebildet werde. Er nimmt an, dass es im Mutterkron an Ameisensäure gebunden sei.

Ferner erhielt der Verf. durch Destillation von frischem Harn mit Kalk ein Destillat, welches stark alkalisch war und den Geruch nach Propylamin besass. Gegen Jodtinktur verhielt es sich wie Ammoniakflüssigkeit. „Nachdem es aber mit Schwefelsäure neutralisirt worden war, zeigte es bei der Prüfung mit Gerbstoff und salpetersaurem Silberoxyd einen unverkennbaren Gehalt an Propylamin."

Der Leberthran ist nach dem Verfasser „ein organisches Ganze" von eigenthümlicher Zusammensetzung (Buchner, N. Rep. Band I, Heft 4). Verseift man Leberthran

mit Kali, so erhält man Oelsäure und Margarinsäure. Destillirt man ein Gemisch aus 6 Aetzkali, 24 Wasser und 24 Leberthran, nachdem dasselbe einige Tage unter öfterem Umschütteln gestanden hatte und zuvor noch mit 24 Wasser verdünnt worden ist, so erhält man ein Destillat, welches eine beträchtliche Menge einer organischen Verbindung, *Propyloxyd,* enthält. Verseift man Leberthran durch Bleioxyd, so erhält man ausser Oel- und Margarinsäure eine neue Säure, die *Propylsäure,* deren grösster Theil sich mit dem Bleioxyd verbindet. Es wird kein Glycerin gebildet.

Destillirt man die Thranseife mit Aetzkalk und Chlorammonium, so erhält man eine concentrirte wässrige Lösung von Propylamin.

Der Verf. schliesst aus diesen leider ohne Angabe der Details der Untersuchung mitgetheilten Erfahrungen, dass das Glycyl $C_6H_3$, im Thran durch Propyl $C_6H_7$ ersetzt sei.

In der Häringslake hat der Verf. (a. a. O. Heft 4) Quellsatzsäure gefunden und glaubt, dass das Propylamin an diese in der Häringslake gebunden sei.

---

### 4) *Ueber künstliche Darstellung von krystallisirtem wolframsauren Kalk.*

N. S. Manross erwähnt in den Annalen der Chemie und Pharm. LXXXI, Heft 2, 243, dass beim Schmelzen von wasserfreiem wolframsauren Natron mit Chlorcalcium Krystalle von wolframsaurem Kalk erhalten werden, welche in Form, Dichtigkeit und Zusammensetzung mit dem Tungstein übereinstimmen.

(Diese Bildung von deutlich bestimmbaren Krystallen von wolframsaurem Kalk hat man oft zu beobachten Gelegenheit, wenn Behufs der Darstellung der Wolframsäure aus Wolframmineral, in nicht zu kleinem Maassstabe, die Wöhler'sche Methode, Schmelzen mit Chlorcalcium, angewendet wird. D. Red.)

---

# XVIII.

# Ueber das Chondrin und einige seiner Zersetzungsproducte.

Von

Dr. **F. Hoppe.**

Obwohl die folgende Abhandlung, welche zum Theil bereits in meiner Inaugural-Dissertation: *de cartilag. structura et chondrino*, Berlin 1850 enthalten ist, nicht Resultate von Untersuchungen zu geben im Stande ist, welche unzweideutige Aufschlüsse über die Entstehung des Chondrins aus eiweissartigen Körpern und seine regressive Metamorphose im Organismus lieferten; ein Desiderat, welches mich vorzüglich zur Unternehmung dieser Arbeit bestimmt hatte, so reicht sie doch hin, das Chondrin chemischer Beurtheilung in mehreren Beziehungen soweit zugängig zu machen, als dies bezüglich der eiweissartigen Körper und des Glutins der Fall ist. Die verschiedenen Reactionen der Lösung des Chondrins, das Einzige, was bis jetzt ausser seiner atomistischen Zusammensetzung untersucht wurde, liessen auf grössere Differenzen zwischen Glutin und Chondrin bezüglich seiner Verbindungen und Zersetzungsproducte schliessen, als es sich bei näherer Untersuchung der letzteren ergab, indem dieselben sich als fast vollkommen mit denen des Leimes identisch erwiesen; es wird somit das Chondrin dem Leime des Bindegewebes unmittelbar zur Seite gestellt bleiben. Abgesehen von seiner atomistischen Zusammensetzung ist es nicht mehr vom Glutin verschieden als einzelne eiweissartige Körper von einander. Die Bestimmung des Atomgewichtes des Chondrin, wozu sich die Bleioxydverbindung recht wohl eignen würde, habe ich unterlassen, da einerseits bereits zwei Bestimmungen von

Mulder*) und Schröder**) vorliegen, andererseits aber die Kenntniss desselben noch gleichgültig bleibt, so lange keine Anwendung davon zur Erklärung der Entstehung und Constitution des Chondrins gemacht werden kann.

Die Knorpel, welche von mir zur Darstellung des Chondrin verwendet wurden, waren meist Rippenknorpel von jungen Selbstmördern und vom Kalbe. Einige vergleichende Versuche mit Gelenk- und Faserknorpeln zeigten durchaus keine Unterschiede der erhaltenen Lösungen von der der Rippenknorpel, wie dies bereits Mulder (*physiol. Chemie p. 603*) erwähnt hat. Pathologische Knorpelbildungen, das von J. Müller zuerst untersuchte und benannte *Enchondrom*, geben ein Chondrin, welches gleichfalls sich durch nichts von dem der Rippenknorpel unterscheidet. Die Frage, ob ein Unterschied zwischen dem Stoffe, welcher die Intercellularsubstanz der Knorpel ausmacht, und dem Chondrin zu machen sei, muss dahin gestellt bleiben, obwohl ich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Chondrin und Glutin keinen Grund finden kann, eine Trennung zwischen Collagen und Glutin, Chondrogen und Chondrin zu statuiren, so wenig als die Zusammensetzung dieser Körper durch das Lösen in kochendem Wasser geändert wird. Leider sind die Muttersubstanzen des Glutin und Chondrin nur mikrochemischen Studien zugängig, da die eingemengten morphologischen Elemente des Bindegewebes und Knorpels, die Zellen mit ihrem Inhalte und Kernen und die Gefässe eine Untersuchung *in toto* vereiteln.

Gewiss mit Recht erklären sich Lehmann und Mulder für die Ansicht, dass das Chondrin ein Gemenge verschiedener Substanzen sei, und es läst sich schon *a priori* annehmen, dass Zersetzungsproducte albuminartiger Körper stets in demselben enthalten sein müssen, besonders Mulders Proteintritoxyd; jedoch mit demselben Recht kann man auch viele eiweissartige Körper, das Albumin selbst, und ebenso den Leim für Gemenge verschiedener Substanzen erklären und es bleibt trotz der Uebereinstimmung der Analysen noch sehr dahingestellt, ob

*) Mulder Pogg. Annal. XLIV. 440.

**) Schröder, Erdm. u. Marchand. Journal XXXIII. p. 364.

nicht alle diese Körper nur Gemenge verschiedener Substanzen darstellen.

*Darstellung des Chondrin.*

Wenn man grössere Mengen guten Chondrins zu erhalten wünscht, muss man sich zur Darstellung desselben stets des Papinschen Topfes bedienen. Die gewöhnlich gebräuchlichen Digestoren sind jedoch sehr unzweckmässig für die Bereitung von Leim eingerichtet, so dass man stets in Gefahr ist, dass das Gefäss platzt oder man durch plötzliches Abreissen des angeklebten Ventils die ganze Lösung verliert, wenn man nur auf kurze Zeit das Auge vom Thermometer wegwendet, oder man darf nur bei geringer Dampfspannung kochen. Die Ursache dieser Uebelstände ist der geringe Durchmesser des Sicherheitsventils. Ich verdanke meinem Bruder, dem Dampfmaschinenfabrikant C. Hoppe in Berlin die Construction und Anfertigung eines, so viel mir bekannt ist, neuen und eigenthümlichen Digestors, welcher nicht allein die grösste Bequemlichkeit zur Leimbereitung bietet, sondern sich auch durch die Sicherheit, welche er gewährt, auszeichnet. An diesem Digestor bildet der ganze Deckel das Ventil und derselbe wird durch eine Feder von Stahl angedrückt, deren Spannung durch die Umdrehungen einer Schraube bewirkt wird und auf einem Kreise um die Schraube abgelesen werden kann. Das Oeffnen und Schliessen des Topfes ist das Werk weniger Secunden, während es bei andern Papinschen Töpfen erforderlich ist, mehrere Schrauben loszudrehen etc.

Die Vorbereitung der Knorpel geschieht am besten auf folgende Art. Man kocht sie, nachdem man sie oberflächlich präparirt hat, in Wasser etwa $^1/_2$ Stunde lang, wodurch das *Perichondrium* zum Theil sich von selbst ablöst und aufrollt, zum Theil mit dem Messer schnell vom Knorpel entfernt werden kann. Die so erhaltenen reinen Knorpel schneidet oder schabt man in möglichst dünne Stücke und macerirt sie einige Stunden in kaltem Wasser, sodann bringt man sie in den Digestor und kocht sie darin mit einer hinreichenden Menge Wasser $^3/_4$—1 Stunde lang bei 2—3 Atm. Druck. Es wird hierdurch der grösste Theil der Knorpel gelöst. Nach dem Erkalten des Topfes auf 100° bringt man die Flüssigkeit sogleich auf mehrere Filter und wechselt dieselben, sobald das Filtriren einigermassen stockt.

Die Filtration des Chondrin geht sehr langsam von Statten und schon bei einer Abkühlung der Flüssigkeit auf 50° geht nur wenig Chondrin noch durch das Filter hindurch. Das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdampft, wird einige Stunden mit kaltem Wasser behandelt, dann decantirt, der Rückstand wieder getrocknet, gepulvert, mit Alkohol in kleinen Portionen ausgekocht, heiss filtrirt und nun das rückständige ziemlich reine Chondrin bei 120° getrocknet.

Wünscht man aus dem Chondrin die anorganischen Salze zu entfernen, so ist es erforderlich, dasselbe sogleich nach dem Filtriren der heissen Lösung mit Essigsäure zu fällen, einige Zeit warm zu digeriren, dann den Niederschlag absetzen zu lassen, die Flüssigkeit abzugiessen, den Niederschlag mit Wasser auszuwaschen, bei 120° zu trocknen und im Uebrigen dann zu verfahren, wie es oben angegeben ist. Es würde dies Verfahren natürlich eine allgemeine Anwendung finden müssen, wenn nicht damit der Uebelstand verknüpft wäre, dass Chondrin, welches keine anorganischen Salze enthält, ungemein schwer von kochendem Wasser aufgelöst wird (siehe weiter unten.)

Man darf bei der Bereitung das Kochen nicht so lange fortsetzen, bis sich die ganze Knorpelintercellularsubstanz gelöst hat, indem man desto mehr verändertes Chondrin erhält, je länger das schon gelöste Chondrin mit Wasser gekocht wird. Gänzlich lässt sich jedoch die Entstehung von Zersetzungsproducten nie vermeiden und man wird nie eine Lösung erhalten, welche ganz frei von einem leichten Opalisiren wäre.

Die Extraction mit kochendem Alkohol ist vollkommen hinreichend, alles Fett und Seifen zu entfernen, und der Behandlung mit Aether vorzuziehen. Wie es scheint, ist auch bei eiweissartigen Körpern die Anwesenheit der Seifen, welche in Aether unlöslich sind, die Ursache neben der niedrigen Temperatur des kochenden Aethers, dass der letztere die Fette aus jenen Stoffen immer nur unvollkommen entfernt.

Das trockne Chondrin stellt eine in dünnen Schichten fast farblose, durchsichtige, in dickeren hellbraune harte und sehr spröde Masse dar; es ist analog dem Leim und Eiweiss sehr hygroskopisch und giebt die letzten Procenttheile des Wassers beim Trocknen im Luftbad bei 120° nur sehr langsam ab. An der Luft in Glasgefässe gebracht, welche trocken zu sein schienen,

aber vorher nicht erwärmt waren, klebte Chondrinpulver schnell fest. Wie der Leim verliert es durch diese Wasseraufnahme sehr an Elasticität und Sprödigkeit. Das Chondrin wird von kochendem Wasser nicht so schnell gelöst als Glutin, bildet, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, beim Erkalten eine Gallert wie dieses, und quillt, getrocknet in kaltes Wasser gebracht um ein Mehrfaches seines Volumens auf. Mulder (*physiol. Chemie p. 599*) giebt als Durchschnitt für den Aschengehalt des Chondrin 3,5 p. C. an. Dies ist gewiss zu wenig, wenn es nicht mit Essigsäure behandelt war, und in diesem Falle ist es zu viel. Eine mittlere Durchschnittszahl aus 5 Bestimmungen von Mulder, Scheerer und 2 von mir, ist 6,28 p. C. Das spec. Gewicht eines 6,42 p. C. Asche haltigen Chondrin, dessen Asche zu spec. Gewicht = 3,0 gerechnet wurde, betrug = 1,378; es ist jedoch auf diese Bestimmung nicht viel zu geben, da so viele Hindernisse sich der Bestimmung des spec. Gew. dieser Substanz entgegenstellten, dass ich selbst, trotz aller bewusster Vorsicht, diess Resultat nur als annähernd richtig betrachten kann.

Wie schon erwähnt quillt das Chondrin in Wasser zu einer voluminösen, undurchsichtigen Masse auf. Es wurde ein möglichst gut isolirtes Stück dieser Masse, bei 120° gut ausgetrocknet, schnell gewogen. 6,761 Grm. gaben 0,778 trocknes Chondrin oder 11,507 p. C. des ursprünglichen Gewichtes, so dass nach dieser Bestimmung das Chondrin ungefähr 7 Theile Wasser beim Aufquellen einsaugt oder sein 11 bis 12 faches Volumen erlangt.

### *Modification des Chondrin.*

Hat man eine Chondrinlösung bereitet, diese abgedampft, den Rückstand getrocknet, so erhält man, wenn man diesen Rückstand mit kaltem Wasser auslaugt, einen Körper in Lösung, welcher alle Reactionen des Chondrin giebt, nur beim Erkalten einer heissen concentrirten Lösung keine Gallert giebt, nicht sehr hygroskopisch ist und sich leicht in kaltem Wasser löst. Kocht man eine gute Chondrinlösung lange Zeit, so erhält man bei obiger Behandlung kein oder wenig rückständiges Chondrin, der grösste Theil oder das Ganze wird von kaltem Wasser aufgelöst. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass dieser Körper

ein modificirtes Chondrin ist, welches aus dem gallertgebenden Chondrin durch die Einwirkung des kochenden Wassers gebildet wird. Das analoge Verhalten des Glutins in kochendem Wasser ist längst bekannt und wird bei der Fabrikation des Leimes insofern berücksichtigt, als man das Abdampfen und heftige Kochen der Leimlösung so viel als möglich vermeidet. Ob diese Modification durch Wasseraufnahme aus dem ursprünglichen Chondrin hervorgehe und also als Hydrat desselben anzusehen sei, habe ich noch nicht untersucht. Eine Gas-Entwickelung habe ich nicht bemerkt; die Umwandlung geht im Papinschen Topfe ebenso vor sich wie beim Kochen der Lösung an der Luft; eine Sauerstoffaufnahme kann also nicht dabei stattfinden. Höhere oder niedere Temperatur (bis 4 Atm. Druck = 148° wurde untersucht), bei welcher die Chondrinlösung gekocht wird, scheint auf die Umwandlung weniger Einfluss zu üben, als die Zeitdauer während welcher gekocht wird. In einer dünnen Lösung scheint die Umwandlung schneller zu erfolgen, als in einer concentrirten. Leider sind genauere Untersuchungen wegen unvermeidlicher Verluste beim Kochen und schlechter Filtrirbarkeit des Chondrins fast unmöglich. Die Menge des in einer Lösung befindlichen modificirten Chondrins lässt sich aus der mehr oder weniger schnellen Filtration schätzen, wenn man die Concentration der Lösung kennt, indem gutes Chondrin auch in der Wärme nur sehr langsam filtrirt; die Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten der Lösung durch das Filter geht, enthält natürlich fast allein modificirtes Chondrin. Durch Behandlung mit Essigsäure kann man dies modificirte Chondrin vollkommen rein erhalten.

Wird das Kochen einer Lösung von modificirtem Chondrin lange Zeit fortgesetzt, so bildet sich ein amorpher, flockiger Niederschlag, welcher in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich zu sein scheint; von Alkalien wird er leicht aufgelöst.

### *Verhalten des Chondrin gegen Essigsäure.*

Das Verhalten, welches eine heisse Chondrinlösung beim Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zeigt, ist das vorzüglichste Charakteristicum, welches das Chondrin vom Glutin unterscheidet, und hat zur Entdeckung des ersteren geführt. J Müller

fand, dass, wenn man eine warme Chondrinlösung mit Essigsäure versetzt, sich ein äusserst feinkörniger Niederschlag bilde, der sich im Ueberschuss der Essigsäure nicht wieder löst; Leimlösung wird durch Essigsäure nicht verändert. Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen, verschieden grossen, durchsichtigen farblosen Kügelchen, ist so fein, dass er das Filter leicht durchdringt und wird selbst durch tagelanges Stehen nicht filtrirbar. Kocht man die Flüssigkeit, so schmelzen die Körnchen, vereinigen sich, hängen sich als gallertartiger Niederschlag an die Wandungen des Gefässes und dieser kann nun durch Abgiessen der Flüssigkeit isolirt erhalten werden. 0,295 Grm. des bei 120° getrockneten, mit kaltem Wasser und Alkohol ausgezogenen und wieder getrockneten Niederschlages gaben nur 0,002 Grm. Asche oder 0,68 p. C. Es kann somit dieser Niederschlag fast frei von anorganischen Gemengtheilen erhalten werden. Wird der noch feuchte Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, so nimmt er nach längerem Auswaschen ziemlich plötzlich um ein Bedeutendes an Volumen zu. Eine Portion des feuchten, frischen Niederschlages wurde mit viel Wasser in ein graduirtes Gefäss gebracht. Das Volumen des Niederschlages betrug nach vollkommenem Absetzen desselben 2,5 C. C. Das Wasser wurde täglich abgehoben und neues aufgegossen. 5 Tage blieb der Niederschlag in gleichem Volumen, am 6. machte er plötzlich 5 C. C. aus und blieb nun bei diesem Volumen. Der Versuch war bei 5—6° Lufttemperatur gemacht; von eingetretener Fäulniss war am 7. Tage noch nichts wahrzunehmen.

Eine Portion in Wasser aufgequollenen und zum Brei zerriebenen Chondrins wurde mit viel Wasser in das graduirte Gefäss gebracht, gut absetzen lassen. Der Niederschlag betrug 33 C. C., dann Essigsäure zugesetzt und aufgerührt; der Niederschlag betrug nach 12 Stunden 14,5 C. C., also 2 C. C. weniger als die Hälfte und war nach 18 Stunden in seinem Volumen nicht geändert. Der Fehler um 2 C. C. ist wahrscheinlich dadurch bewirkt, dass die Theilchen des aufgequollenen Chondrin weniger dicht sich an einander anlagern können, als nachdem sie durch den Essigsäurezusatz ein kleineres Volumen erhalten haben.

Aus diesem Versuchen geht hervor, dass der Niederschlag,

welcher in einer Chondrinlösung durch Essigsäure bewirkt wird, um sein Volumen Wasser weniger enthält, als das in reinem Wasser aufgequollene Chondrin; 2) dass Essigsäure auf aufgequollenes Chondrin ebenso einwirkt, als auf gelöstes und 3) dass durch Auswaschen des Niederschlages mit Wasser (i. e. Entfernung der adhärirenden Essigsäure) das Chondrin seine Eigenschaft, in Wasser zu einem bestimmten Volumen aufzuquellen, wieder erlangt. In Wasser aufgequollenes Chondrin wurde = 1 Gew.-Theil Chondrin auf 7 Thle. Wasser gefunden, es würde also im Niederschlage durch Essigsäure ungefähr 1 Thl. Chondrin auf 3 Thle. Wasser kommen.

Der Niederschlag zeigt durchaus keine wesentlichen Verschiedenheiten vom ursprünglichen Chondrin; neutralisirt man die Lösung durch ein Alkali oder setzt man ein Salz zur Lösung, so löst sich das Chondrin schnell wieder auf.

Um zu entscheiden, ob nicht dennoch Essigsäure in dem Niederschlage mit dem Chondrin verbunden sei, wurde:

1. Eine Portion des Niederschlages bei 120° getrocknet, in Wasser zertheilt und mit Barytwasser bei 80° eingedampft, getrocknet, gepulvert, mit kochendem Alkohol behandelt, heiss filtrirt, das Filtrat auf essigsauren Baryt geprüft, es befand sich aber keine Spur Baryt in dem Filtrate.

2. Eine gleiche Portion mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, gab in der Vorlage ein Destillat, welches mit Natron versetzt und arseniger Säure beim Erhitzen kein Kakodyloxyd lieferte.

3. Eine Portion des getrockneten Niederschlages löste sich beim Kochen mit Wasser allmählich zum grössten Theil auf, und wurde durch Essigsäure aus der filtrirten Lösung abermals gefällt.

4. Die in kaltem Wasser lösliche Modification des Chondrin wurde gleichfalls durch Essigsäure gefällt und löste sich, wenn der Niederschlag bei 120° getrocknet war, wieder in kaltem Wasser auf, ohne eine Gallerte zu bilden; es wurde gleichfalls aus dieser Lösung wieder durch Alaun und Essigsäure gefällt.

Wurde eine Chondrinlösung mit Essigsäure gefällt, so gab die darüber stehende Flüssigkeit nach dem Filtriren und Eindampfen stets noch einen Rückstand von Chondrin, sobald das Chondrin nicht frei von anorganischen Salzen gewesen war.

Nach Allem kann kein Zweifel sein, dass das Chondrin bei der Präcipitation mittelst Essigsäure weder mit dieser in Verbindung tritt, noch von ihr zersetzt wird, sondern einfach durch die Essigsäure aus seiner Lösung im Wasser ausgefällt wird. Das Verhalten des Chondrin zu Wasser, Essigsäure und ihren verdünnten Lösungen, Alkohol und Aether und ihren Mischungen mit Wasser ist also hauptsächlich dadurch charakterisirt, dass es in dem einen mehr aufquellen kann als in dem andern. Das Aufquellen kann aber nur dadurch bedingt sein, dass die Wände der Capillarräume zwischen den constituirenden Theilchen des Chondrin mit einer gewissen Kraft Flüssigkeitstheilchen in dieselben hineinziehen; es ist also das Volumen, um welches das Chondrin beim Aufquellen in einer Flüssigkeit zunimmt, nur der Ausdruck für die Grösse der Adhäsion dieser Flüssigkeit an dem Chondrin. Ganz analoge Verhältnisse finden wir bei der Intercellularsubstanz des Knorpels, beim Bindegewebe (Verschiedenheit des Bindegewebes im Wasser und im Spiritus) sowie bei sämmtlichen eiweissartigen Körpern. Vielleicht ist das sogenannte Ueberführen der letzteren in den coagulirten Zustand nichts Anderes, als eine Aenderung der Capillarattraction dieser Körper, deren specielle Ursache freilich dunkel bleibt. Es fragt sich aber überhaupt, ob die eiweissartigen Körper sowie das eigentliche Chondrin als im Wasser gelöst betrachtet werden können, ob sie in ihrem sogenannten löslichen Zustande nicht ebenso im Wasser suspendirt bleiben, wie das Fibrin, welches sich freiwillig ausscheidet, vor der Gerinnung gewiss nur existirt. Die Gallertbildung beim Erkalten der Chondrin- oder Glutinlösung giebt analog der Gerinnung des Fibrin eine nicht zu übersehende Andeutung, dass hier keine Lösung mehr angenommen werden kann, und dass wohl überhaupt nie eine solche stattgefunden hatte, sondern dass nur die Anziehungskraft der Chondrin- und Glutinoberfläche zu den Wassertheilchen eine geringere geworden ist als die der Theilchen zu einander, obwohl die letztere hier nicht mit der Kraft wirkt (oder die erstere im Verhältniss nicht so unbedeutend wird) als beim Fibrin, welches in seiner Gerinnung sich contrahirt und das Wasser zum Theil austreibt. Analog dem Chondrin würde man also in der Fähigkeit des Blutkuchens sich zu contrahiren nicht Andeutungen über die Gerinnungsfähigkeit des Fibrins suchen können, sondern diese

Fähigkeit des Blutkuchens als den Ausdruck gewisser Qualitäten des Serum ansehen müssen, während die Eigenschaften des Fibrins nicht als so leichtsinnig wechselnd anzunehmen sind. Das Verhalten des modificirten Chondrin zur Essigsäure und zu Wasser würde sich dann so deuten lassen, dass man annähme, die Attraction desselben zum Wasser sei durch das Kochen grösser geworden. Rücksichtlich des Albumins würde meiner Annahme die Entdeckung von C. Schmidt*), dass beim Auflösen von Eiweiss in Wasser eine Verdichtung um 0,42 Volumenprocente stattfände, nichts entgegenstehen, da einerseits lösliches Albumin ohne Salze nicht existirt, und die Einwirkung dieser schwierig zu berechnen wäre, andererseits es nicht Wunder nehmen könnte, wenn auch tropfbar flüssige Körper analog den gasförmigen (in porösen Körpern) eine Verdichtung an der Oberfläche fester Körper erführen. Es würde dies letztere mit zur Erklärung der Thatsache beitragen, dass pulverisirte feste Körper unter Wasser bestimmt ein höheres spec. Gewicht zeigen als dieselben Körper in nicht pulverisirtem Zustande.

Die Anwesenheit unlöslicher Kalksalze in den wässrigen Lösungen des Chondrin, Glutin und der eiweissartigen Körper spricht sehr für die Annahme, dass diese selbst darin in nicht gelöstem Zustande sich befinden.

Jedenfalls walten hier Verhältnisse ob, welche die Grenzen zwischen Mischung und Mengung tangiren, und diese beiden scheinen ebenso in einander zu verschwimmen bei diesen Substanzen, als diese selbst unmerklich sich unter den Händen in andere chemische Compositionen umsetzen; Erscheinungen, welche für die complicirtesten Substanzen, welche chemische Wahlverwandtschaften hervorrufen können, höchst charakteristisch sind.

### *Verhalten des Chondrin gegen Milchsäure.*

Das Verhalten dieser Säure gegen Chondrin fand ich dem der Essigsäure vollkommen analog. Ebenso scheinen die Niederschläge, welche sehr geringe Zusätze von Mineralsäuren in Chondrinlösungen erzeugen, auf demselben Vorgange zu beruhen. Setzt man die letzteren in grösseren Portionen hinzu, so löst sich das Chondrin leicht auf und scheint dann chemische Ver-

*) Schmidt, Charakt. d. epid. Cholera p. 26.

bindungen mit denselben einzugehen, analog dem Eiweiss. Diese letzteren Reactionen haben bekanntlich schon Simon und Vogel angegeben.

*Zersetzung des Chondrin durch Schwefelsäure.*

Eine Portion Chondrin wurde in einem etwa gleichen Volumen Schwefelsäure zertheilt 3 Tage stehen gelassen. Dasselbe löste sich darin bald zu einer schleimigen Flüssigkeit unter allmählicher Schwärzung. Dann wurde die Lösung in die doppelte Quantität Wasser gebracht, und die gemischte Flüssigkeit über 3 Stunden lang im Kochen erhalten, wobei das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit restituirt wurde. Es schied sich dabei Kohle aus der dunkelbraunen Flüssigkeit ab. Mit kohlensaurem Kalke neutralisirt, wurde nun die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat eingedampft, bei 100° getrocknet, schnell gepulvert und mit kleinen Portionen Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt. Die gelbe alkoholische Lösung trübte sich beim Erkalten nicht und hinterliess beim Verdunsten ein braunes zähes Extract, welches bei 100° getrocknet sich pulverisiren liess, aber beim Erkalten an der Luft schnell zerfloss. Aus der wässerigen Lösung dieser Substanz erhielt ich durch allmähliches Verdunsten derselben weisse oder braune Körner von verschiedener Grösse in bedeutender Menge, welche bei starker Vergrösserung betrachtet zum Theil gar keine Structur erkennen liessen und nur in der Mitte eine Depression zeigten, zum Theil sich deutlich aus kleinen radialgestellten Krystallplättchen oder Nadeln zusammengesetzt erwiesen. Versuche, diese Krystallkörner durch Alkohol vom adhärirenden braunen Extracte zu reinigen, gelangen mir theilweise, besser dagegen schnelles Abspülen mit Wasser und Auspressen zwischen Filtrirpapier. Beim nochmaligen Umkrystallisiren zeigten sich dann ausser den hellgelben grossen Körnern noch dendritisch gestellte mikroskopische Krystallplättchen.

1. Die Körner schmelzen auf Platinblech erhitzt, fast ohne Verkohlung und ohne merklichen Rückstand zu hinterlassen.

2. Eine andere Probe im Sandbade allmählich auf 180° erhitzt schmolz, und sublimirte endlich zum grössten Theil. Das krystallinischkörnige, schneeweisse Sublimat löste sich wenig in Alkohol, leicht in Wasser und gab mit Platinchorid keinen Niederschlag bei Alkoholzusatz.

3. Ein anderer Theil in Salpetersäure gebracht, löst sich leicht darin ohne Farbenänderung; nach und nach erscheinen in der Lösung dendritische Gruppen von Krystallen.

4. Weder die Lösung der Körner noch die des Extractes gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Aetzkali eine blaue Lösung.

Diese Reactionen lassen sich nicht anders deuten, als dass der Körper, welcher diese Körner bildet, Leucin war. Leider war die Quantität des erhaltenen sublimirten Leucins zu gering, um die Elementaranalyse anstellen zu können. Als ich zur Vergleichung Leucin auf dieselbe Weise aus Leim darstellte, erhielt ich dasselbe ganz in der nämlichen krystallinischen Form, obwohl ich nirgends als in Berzelius Lehrbuche die Krystalle des Leucin so beschrieben gefunden habe, als ich sie aus Chondrin und Glutin erhalten habe.

Die Abwesenheit des Glycin unter den erhaltenen Zersetzungsproducten ergab sich aus ihrer Reaction gegen Kupferoxydhydrat. Sie ist auch sehr wohl erklärlich aus dem Umstande, dass Glycin durch Kochen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure schnell und vollständig zersetzt wird.

### *Verhalten des Chondrin gegen schweflige und salpetrige Säure.*

Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine warme Chondrinlösung wird die letztere bald milchig trübe, es setzt sich dann ein pulveriger, später zusammenklebender Niederschlag zu Boden. Der abfiltrirte Niederschlag wurde beim Auswaschen gallertartig und zeigte keinen wesentlichen Unterschied vom Chondrin. Das Filtrat enthielt schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Ammoniak, ein chokoladebraunes, sehr hygroskopisches Extract, welches zum Theil von Alkohol gelöst wurde, und nach dem Verdunsten einige Krystallkörner ähnlich dem Leucin gab.

Die erste Einwirkung der schwefligen Säure scheint also darin zu bestehen, dasselbe aus seiner Lösung einfach zu fällen, wie die Essigsäure; bei längerer Einwirkung tritt Zersetzung unter Ammoniakbildung ein.

Der Leim wird aus seinen Lösungen durch schweflige Säure nicht gefällt, so wenig als durch salpetrige Säure. Gegen diese letztere verhielt sich die Chondrinlösung fast ganz wie

gegen die schweflige Säure, nur wurde bei längerer Einwirkung aus dem Chondrinniederschlage Mulders Xanthoproteinsäure gebildet.

*Einwirkung der Alkalien und Erden.*

Fixe Alkalien in geringer Menge einer Chondrinlösung zugesetzt, zersetzen dasselbe nicht, so lange nicht eine höhere Temperatur angewendet wird; sie verhindern die Gallertbildung beim Erkalten und scheinen mit dem Chondrin in chemische Verbindung zu treten. Beim Kochen tritt allmähliche Zersetzung unter schwacher Ammoniakentwickelung ein, eine Zersetzung, welche jedoch durchaus nicht, wie behauptet worden ist, Leim bildet; nur ist das Chondrin jetzt schwer zu erkennen, da es durch keins der charakteristischen Reagentien mehr gefällt werden kann wegen Anwesenheit des Alkali. Ammoniak verhält sich ebenso, doch scheint hier selbst beim Kochen nur sehr allmähliche Zersetzung einzutreten; man kann daher durch etwas Ammoniakzusatz die Lösung des Chondrin sehr beschleunigen, die erhaltene Lösung lässt sich jedoch durch längeres Kochen nicht vollständig vom Ammoniak befreien.

In concentrirten Lösungen der Alkalien löst sich Chondrin sehr schnell auf unter heftiger Ammoniakentwickelung. Kocht man die Lösung, so nimmt die Ammoniakentwickelung bald ab, aber selbst wenn die Alkalilösung sehr concentrirt ist, vergeht lange Zeit, ehe die Ammoniakentwickelung unmerkbar wird, so dass ich in einem Falle bei bedeutendem Ueberschuss von Kali eine Lösung 30 Stunden kochen musste, bis alle Ammoniakentwickelung aufhörte.

Die auf diese Art erhaltene Lösung wurde mit Schwefelsäure gesättigt, eingedampft, bei 100° getrocknet, gepulvert (beim Erkalten zerfloss das Pulver an der Luft und entzog auch wasserhaltigem Alkohol Wasser.) Das Pulver wurde mit vielen Portionen Alkohol ausgekocht; die alkoholische, heiss filtrirte Lösung trübte sich beim Erkalten, ohne jedoch Krystalle abzusetzen. Beim Erwärmen verschwand diese Trübung sogleich wieder. Nach dem Einengen und freiwilligen Verdunsten blieb ein sirupartiges Extract als Rückstand, welches nicht einmal mikroskopische Krystalle enthielt, in Aether gar nicht, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme mehr, in Wasser in allen Ver-

hältnissen löslich war. Essigsäure, Gerbsäure, essigsaures Bleioxyd, Platinchlorid gaben in der Lösung des Extractes keinen Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd dagegen bewirkte einen weissen wolkigen Niederschlag. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali versetzt entstand eine schön dunkelblaue Lösung, welche weder beim Stehen noch beim Kochen sich veränderte.

Eine Portion des Extractes wurde mit frischgefälltem und sorgfältig ausgewaschenem Kupferoxydhydrat gemengt, und gekocht, vom überschüssigen Kupferoxydhydrat abfiltrirt und bis zur Sirupsconsistenz eingeengt. Nachdem dieser Sirup einige Tage gestanden hatte, fand sich darin eine grosse Menge hellblauer Krystallnadeln, die sich unter dem Mikroskope als sehr spitzige vierseitige Pyramiden erwiesen. Es gelang mir durch Tage lang fortgesetztes Durchleiten von Schwefelwasserstoff nicht, das Kupfer aus der Lösung dieser Nadeln abzuscheiden; die Lösung wurde zwar bald braunschwarz, aber das Schwefelkupfer war in Lösung und ging durchs Filter. Entweder war also an die Stelle des Kupferoxyds Schwefelkupfer in die Verbindung eingetreten, oder die geringe Menge des den Krystallen adhärirenden Extractes hatte die Fällung verhindert, obwohl das letztere sehr unwahrscheinlich erscheint.

Weder durch Extrahiren mit Alkohol, noch durch halbjähriges Stehenlassen wurde in dem Extracte eine auch nur mikroskopische Krystallbildung oder andere Umwandlung hervorgebracht. Als Salpetersäure concentrirt zu einem Theile des Extractes gesetzt wurde, schieden sich erst Gruppen radialgestellter grashalmartig gewundener Krystalle aus, später erschienen einige vierseitige Prismen, die sich bei der Untersuchung als Salpeter erwiesen. Dieselben verpufften beim Erhitzen wenn sie nicht ganz sorgfältig gereinigt waren, im letzteren Falle schmolzen sie und hinterliessen einen weissen Rückstand.

Eine andere Portion des Extractes in Wasser gelöst wurde mit einem Strome Stickoxyd behandelt, dann zur vollkommenen Trockne abgedampft, und mit kochendem Aether extrahirt; der verdunstende Aether hinterliess eine geringe Menge eines öligen Rückstandes.

Von diesem letzteren musste es der geringen Menge wegen unentschieden bleiben, ob es Leucinsäure gewesen und also der Extract leucinhaltig sei; dass der Extract Glycin in grosser

Menge enthalten habe, kann nach obigen Reactionen keinem Zweifel unterliegen. Die Anwesenheit von Kali und andern unkrystallinischen Substanzen in dem Extracte, welche durch die Reaction von salpetersaurem Silberoxyd gegen die Extractlösung angedeutet wird, erklärt hinlänglich das Fehlen krystallinischer Ausscheidung des Glycins. Die Ausscheidung von Salpeter auf Zusatz von Salpetersäure scheint gegen die Anwesenheit des Glycin zu sprechen, da die Ausscheidung von Glycinsalpeter hätte erwartet werden können, dennoch kann ich auf der andern Seite dieser Reaction nicht so grosses Zutrauen schenken, als der des Kupferoxydhydrates.

Auch durch lange fortgesetztes Kochen von Chondrin mit Kalkmilch wurden keine besseren Resultate erhalten. Die filtrirte Lösung eingedampft, hinterliess einen sehr hygroskopischen Rückstand, der beim Stehen an der Luft zu einem lange Fäden ziehenden Extract sich umwandelte und beim langen Stehen unregelmässige warzige Gruppen von kohlensaurem Kalk absetzte, während sich kohlensaurer Kalk auch noch in der Lösung befand. Im Uebrigen verhält sich diese Substanz mit Schwefelsäure gesättigt, mit Alkohol gelöst und verdunstet eben so als das Extract des mit Kali zersetzten Chondrin. Eben so wenig als Glycin hier erhielt ich nach dem Kochen des Extractes mit concentrirter Schwefelsäure Krystalle von Leucin, indem nach der Neutralisation mittelst kohlensaurem Kali nur ein hygroskopisches Extract zurückblieb, welches mit Alkohol heiss extrahirt einige nicht näher untersuchte Krystallnadeln absetzte, während es an der Luft zerfloss.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Chondrin mit 2 Thl. Kali im Silbertiegel, bis die Substanz die braune Farbe verlor und gelb wurde, erhielt ich bei 2 Versuchen kein Tyrosin, nur wenig Leucin, eine grosse Quantität Oxalsäure und eine andere nicht bestimmte, nicht flüchtige organische Säure, deren Kalisalz in langen, platten Pyramiden krystallisirte, in Alkohol fast gar nicht, in Wasser leicht gelöst wurde; von Kali getrennt konnte ich sie nicht krystallinisch erhalten. Als ich den Versuch zur Untersuchung dieser Säure wiederholte, erhielt ich dieselbe nur in höchst geringer Quantität, dagegen um so mehr Oxalsäure, ohne dass das Verfahren bei diesem Versuche in irgend einer Weise abgeändert gewesen wäre.

### *Fäulniss des Chondrin.*

Eine Portion Chondrin wurde einen Monat lang in Wasser zertheilt bei Sommertemperatur stehen gelassen. Es bildete sich bald eine trübe Lösung, welche viel von der im kaltem Wasser löslichen Modification des Chondrin enthielt, später entstand ein amorpher Niederschlag, ähnlich in seinem Verhalten durch Kochen des löslichen Chondrins erhaltenen. Nach einem Monat zeigte die filtrirte und im Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit wetzsteinförmige Krystalle, die sich bald, wie das milchsaure Zinkoxyd in Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung umwandelten. Diese Krystalle verschwanden beim weiteren Einengen wieder und erschienen nicht wieder im Alkoholextract, welcher einige Leucinkörner und wenige kleine sternförmige Krystalle (wahrscheinlich baldriansaurer Kalk) zurückliess.

Bei der Oxydation mit Chromsäure bildete sich viel Blausäure, keine Ameisensäure und Essigsäure, die weitere Destillation verunglückte 2 Mal wegen nicht zu bewältigenden Schäumens der Flüssigkeit im Kolben.

---

# XIX.

# Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen der Alkaloide.

Von

Dr. *Hinterberger.*

(Fortsetzung der Mittheilungen in d. Journ. Bd. LIII, 426 aus d. Sitzungsberichten d. Kais. Akad. d. W. zu Wien. Bd. VII, 3. Heft.)

### V. *Narkotin-Quecksilberchlorid.*

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Narkotin, die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen weissen Niederschlag. Löst man diesen, nachdem man ihn im Wasserbade trocknete, in zwei Volumtheilen Alkohol, dem man einen Volumtheil concentrirte Salzsäure zugab, ohne zu erwärmen auf, giesst zu der klaren Lösung so lange in kleinen Portionen destillirtes Wasser, bis die bei jedem Zusatz von Wasser ent-

stehende Trübung beim Umrühren nicht mehr verschwindet, und bringt nun diese geringe Trübung durch gelindes Erwärmen zum Schwinden, so scheidet sich die Quecksilberchlorid-Verbindung vollkommen weiss und klein krystallisirt aus. Da die Verbindung in Wasser unlöslich ist, so kann sie damit zur Genüge ausgewaschen werden.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Narkotin-Quecksilberchlorids ergab folgende Resultate: 0,6825 Grm. der Verbindung lieferten bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 1,092 Grm. Kohlensäure, 0,24 Grm. Wasser und 0,123 Grm. Quecksilber.

Dieses giebt in 100 Theilen:

| | Gefunden. | Berechnet. | | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 43,64 | 44,15 | $C_{42}$ | 252 |
| Wasserstoff | 39,06 | 3,86 | $H_{22}$ | 22 |
| Stickstoff | — | 2,44 | N | 14 |
| Sauerstoff | — | 19,62 | $O_{14}$ | 112 |
| Quecksilber | 18,02 | 17,52 | Hg | 100 |
| Chlor | — | 12,41 | $Cl_2$ | 70,8 |
| | | 100,00 | | 570,8 |

Aus diesen Zahlenwerthen ergiebt sich die Formel:

$$C_{42}H_{21}NO_{14} + HCl + HgCl.$$

Hr. Theodor Wertheim wies nach, dass ausser dem schon lange bekannten Blyth'schen Narkotin noch zwei andere mit demselben homologe Basen vorkommen*). Er nennt die eine derselben, die durch den Ausdruck $C_{48}H_{27}NO_{14}$ bezeichnet wird, Propyl-Narkotin, weil sie bei der Temperatur von 200° C. mit Kalihydrat behandelt, Propylamin giebt, die andere, die bei derselben Behandlung Methylamin giebt, und deren Formel $C_{44}H_{23}NO_{14}$ ist, Methyl-Narkotin, und glaubt das Blyth'sche Narkotin schon im voraus Aethyl-Narkotin nennen zu dürfen, da er sich für überzeugt hält, dass dieses bei der Zersetzung durch Kalihydrat Aethylamin liefern wird.

Zieht man vom Methyl-Narkotin $C_2H_2$ ab, so bekommt man die Formel des von mir analysirten Narkotins:

$C_{44}H_{23}NO_{14}$ Methyl-Narkotin,
$C_2H_2$ — 2 Aequiv. Kohlenwasserstoff.
+
$C_{42}H_{21}NO_{14}$ Narkotin *Narc.*

*) Dies. Journ. LIII., 431.

In welcher interessanten Beziehung die verschiedenen bis jetzt bekannten mit dem Blyth'schen Narkotin homologen Basen zu einander stehen, wird am besten aus folgendem Schema ersichtlich sein.

| | |
|---|---|
| Narkotin | $C_{42}H_{21}NO_{14} = \overset{+}{Narc.}$ |
| Methyl-Narkotin | $C_{44}H_{23}NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 2CH$ |
| Blyth'sches Narkotin (Aethyl-Narkotin) | $C_{46}H_{25}NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 4CH$ |
| Propyl-Narkotin | $C_{48}H_{27}NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 6CH$ |

Das mit $\overset{+}{Narc.}$ bezeichnete Narkotin unterscheidet sich von den andern 3 Basen, wie sich Ammoniak von Methylamin, Aethylamin und Propylamin unterscheidet.

Ammoniak $= NN_3$
Methylamin $= NH_3 + 2CH$
Aethylamin $= NH_3 + 4CH$
Propylamin $= NH_3 + 6CH$.

Ich verdanke diese Sorte Narkotin Hrn. Prof. Redtenbacher, welcher es aus der Fabrik des Hrn. Morson in London erhielt. Die Krystalle waren farblose Prismen von Rabenfederkielsdicke, hatten fast durchgehends eine Länge von einem halben Zoll und darüber, und waren mit glatten glänzenden Flächen versehen.

## VI. *Brucin-Quecksilberchlorid.*

Man erhält diese Verbindung, wenn man salzsaures Brucin in starkem Alkohol löst, und dazu eine concentrirte alkoholische Lösung von Sublimat giesst. Giebt man zu dem hierdurch entstandenen Magma von kleinen Krystallnadeln nach etwas Weingeist und concentrirte Salzsäure und erwärmt es gelinde, so bekommt man eine klare Auflösung, aus der sich beim langsamen Abkühlen die Verbindung in ziemlich langen Nadeln, die vollkommen farblos sind, abscheidet. — Man wirft diese Krystalle auf ein Filter, wäscht sie zuerst mit viel Wasser, dann mit starkem Alkohol und trocknet sie im Wasserbade.

Bei der Analyse ergab sich Folgendes:

0,4418 Grm. der Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd

verbrennt 0,6371 Grm. Kohlensäure, 0,1593 Grm. Wasser und 0,123 Grm. Quecksilber.

| | Gefunden. | Berechnet. | | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 39,31 | 39,36 | $C_{46}$ | 276 |
| Wasserstoff | 4,00 | 3,85 | $H_{27}$ | 27 |
| Stickstoff | — | 3,99 | $N_2$ | 28 |
| Sauerstoff | — | 9,12 | $O_8$ | 64 |
| Quecksilber | 27,84 | 28,52 | $Hg_2$ | 200 |
| Chlor | — | 15,16 | $Cl_3$ | 106,2 |
| | | 100,00 | | 701,2 |

wornach sich die Formel für das Brucin-Quecksilberchlorid folgender Maassen gestaltet:

$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + HCl + 2HgCl,$$

d. i. ein Aeq. salzsaures Brucin, 2 Aeq. Quecksilberchlorid. Dieser Ausdruck bestätigt die Richtigkeit der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$, die Dollfus und Anderson aus ihren Analysen von Brucinverbindungen ableiteten.

### *VII. Berberin-Quecksilberchlorid.*

Um diese Verbindung schön krystallisirt zu erhalten, bereitet man sich eine Lösung von Berberin in viel starkem Alkohol, säuert diese mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse an, und richtet sich ebenfalls eine alkoholische mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Quecksilberchlorid zurecht. Vermischt man beide Flüssigkeiten kochend heiss, so bleibt die Flüssigkeit klar, während des Abkühlens aber scheidet sich nach kurzer Zeit die Verbindung in schönen lebhaft gelbgefärbten seidenglänzenden Nadeln ab. Man giesst nun die noch gelbgefärbte Mutterlauge von den Krystallen ab, und wäscht sie zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser und zuletzt nochmals mit Weingeist. Das Berberin-Quecksilberchlorid ist luftbeständig, verändert sich nicht bei 100° C. und löst sich in sehr viel heissem Wasser auf.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab:

I. 0,6025 Grm. der Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 1,0408 Grm. Kohlensäure, 0,1915 Grm. Wasser und 0,1215 Grm. Quecksilber.

II. 0,8029 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei-

oxyd verbrannt 1,3865 Grm. Kohlensäure, 0,2645 Grm. Wasser und 0,1581 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen:

| | Gefunden. | | Berechnet. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | | | |
| Kohlenstoff | 47,10 | 47,09 | 47,740 | $C_{42}$ | 252 |
| Wasserstoff | 3,53 | 3,66 | 3,599 | $H_{19}$ | 19 |
| Stickstoff | — | — | 2,650 | $N_1$ | 14 |
| Sauerstoff | — | — | 13,640 | $O_9$ | 72 |
| Quecksilber | 20,17 | 19,69 | 18,950 | $Hg_1$ | 100 |
| Chlor | — | — | 13,421 | $Cl_2$ | 70,8 |
| | | | 100,000 | | 527,8 |

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel:

$$C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + HgCl.$$

Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Gehalte an Quecksilber veranlasste mich, dieses Berberin-Quecksilberchlorid nochmals umzukrystallisiren, um es so, wo möglich ganz rein zu erhalten. Ich löste daher die Krystalle in heissem destillirten Wasser auf, aus der Lösung fielen bald längere und grössere Krystalle heraus, die aber eine andere Zusammensetzung hatten, wie nachstehende Analyse zeigt:

0,716 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 0,9898 Grm. Kohlensäure, 0,1847 Grm. Wasser und 0,2178 Grm. Quecksilber.

Mithin sind in 100 Theilen enthalten:

| | Gefunden. | Berechnet. | | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 37,700 | 37,990 | $C_{42}$ | 252 |
| Wasserstoff | 2,866 | 2,865 | $H_{19}$ | 19 |
| Stickstoff | — | 2,100 | $N_1$ | 72 |
| Sauerstoff | — | 10,860 | $O_9$ | 72 |
| Quecksilber | 30,42 | 30,160 | $Hg_2$ | 200 |
| Chlor | — | 16,025 | $Cl_3$ | 106,2 |
| | | 100,000 | | 663,2 |

Es ist mithin diese Verbindung so zusammengesetzt:

$$C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + 2HgCl.$$

Durch das Umkrystallisiren des Berberin-Quecksilberchlorids von der Zusammensetzung $C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + HgCl$ erhält man also eine Quecksilberverbindung, die auf ein Aequivalent salzsaures Berberin zwei Aequivalente Quecksilberchlorid enthält.

### VIII. *Caffeïn-Quecksilberchlorid.*

Das Caffeïn hat bekanntlich schwache basische Eigenschaften und giebt mit Säuren wenig entschiedene Salze. Mit Platinchlorid geht seine salzsaure Lösung eine Doppelverbindung ein von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_4O_4 + HCl + PtCl_2$, diesem nach glaubte ich hoffen zu dürfen, eine ähnlich zusammengesetzte Quecksilber-Verbindung darstellen zu können. Ich versetzte daher eine concentrirte weingeistige Lösung von Caffeïn mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, und fügte dazu eine wässerige Lösung von Sublimat. Es schied sich sogleich eine solche Menge kleiner Krystallnadeln ab, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Durch gelindes Erwärmen lösten sich die Krystalle wieder und es schossen nun lange, seidenglänzende, theilweise sternförmig gruppirte Krystalle an. Sie wurden mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

Die Analyse gab folgende Resultate: 0,7193 Grm. der Verbindung lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5395 Grm. Kohlensäure, 0,1386 Grm. Wasser und 0,3065 Grm. Quecksilber.

Dieses macht in 100 Theilen:

| | Gefunden. | Berechnet. | | |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 20,45 | 20,65 | $C_{16}$ | 96 |
| Wasserstoff | 2,14 | 2,15 | $H_{10}$ | 10 |
| Stickstoff | — | 12,08 | $N_4$ | 56 |
| Sauerstoff | — | 6,88 | $O_4$ | 32 |
| Quecksilber | 42.61 | 43,00 | $Hg_2$ | 200 |
| Chlor | — | 15,24 | $Cl_2$ | 70,8 |
| | | 100,00 | | 464,8 |

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2HgCl.$$

Es ist diess dieselbe Verbindung, wie sie Nicholson erhielt, indem er eine wässerige Caffeïnlösung mit Aetzsublimat versetzte.

Trotzdem, dass ich die salzsaure Lösung von Caffeïn dem Quecksilberchlorid zur Verbindung darbot, bildete sich doch kein Salz in der Form, wie ich sie bei den andern Alkaloiden erhielt, dass nämlich das salzsaure Alkaloid mit dem Quecksilberchlorid sich zu einem Doppelsalze vereinigt hätte. Es war die Analyse des Caffeïn-Quecksilberchlorids für mich auch dess-

halb interessant, weil ich hierbei Gelegenheit hatte, zu erfahren, dass Bunsen's Methode der Quecksilberbestimmung vor der von Nicholson angegebenen bezüglich der Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung den Vorzug verdiene.

Aus dem von mir analysirten Cinchonin-Quecksilberchlorid leitete ich die Formel $C_{38}H_{22}N_2O_2 + 2HCl + 2HgCl$ ab, die der von Laurent angegebenen Platindoppelverbindung ganz analog ist. Ich krystallisirte das hierzu verwendete Cinchonin um und verwendete die zuerst herausgefallenen Krystalle, um daraus die Doppelverbindung darzustellen. Ich wurde hierzu durch die Abhandlung über das Cinchonin von Dr. Hlasiwetz veranlasst. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des umkrystallisirten Cinchonins mit der alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid erstarrte nicht die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von kleinen Krystallnadeln, wie selbes bei der Bereitung des Cinchonin-Quecksilberchlorids aus käuflichem Cinchonin der Fall war, und es schieden sich selbst nach 24 Stunden keine Krystalle ab. Erst auf Zusatz von Wasser entstand ein weisser Niederschlag, der in der Kälte krystallinisch wurde. Die Analyse des so erhaltenen Cinchonin-Quecksilberchlorids brachte mich unterdessen zur Ueberzeugung, dass ich es damals mit einem Gemenge aus den jüngst von Hlasiwetz im käuflichen Cinchonin aufgefundenen Körpern zu thun hatte.

Atropin-Quecksilberchlorid konnte ich nicht in einer für die Analyse passenden Form erhalten. Es giebt wohl salzsaures Atropin mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, dieser ballt sich aber bald zu einer pflasterartigen Masse zusammen. Es konnte dieser Uebelstand selbst dadurch nicht gehoben werden, dass das Gemisch bei starker Abkühlung gemacht wurde.

Mehrere Versuche, die ich mit Atropin anstellte, brachten mich zur Ueberzeugung, dass Planta in vollem Rechte sei, wenn er sagt, dass die Atropinsalze sehr schwer krystallinisch zu erhalten sind. So gelang es mir nicht, Cyan-Atropin in krystallinischer Form darzustellen.

Leitet man in eine concentrirte alkoholische Lösung von Atropin aus Cyan-Quecksilber entwickeltes Cyangas, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth, es zeigen sich aber keine Krystalle; selbst nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols erhält man

nur eine syrupdicke rothe Flüssigkeit, die im Wasser unlöslich ist.

Eine wässerige Lösung von Bebeerin, die mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht ist, wird durch eine wässerige Lösung von Sublimat weiss gefällt. Dieser Niederschlag scheint sich beim Kochen mit Wasser zu zersetzen, indem sich der grösste Theil als grüne harzartige Masse ausscheidet, die an das Gefäss fest anklebt.

*Ueber das Opianin und seine Verbindungen.*

Es kommt dieses Alkaloid im ägyptischen Opium vor. Die Sorte Opium ist trocken und enthält, wie schon Berthemot erwähnt, weniger Morphin als die übrigen im Handel vorkommenden Opium-Arten. Berthemot giebt an, dass diese Sorte mehr mit Narkotin gemischt und viel schwieriger zu reinigen sei. Herr Medicinal-Rath Merk wies im ägyptischen Opium wenig Morphin aber viel Mekonsäure nach. Pereira bekam beim Ausziehen eines ägyptischen Opiums mit Wasser eine gelatinöse Lösung, die durch Coliren nicht klar erhalten werden konnte.

Hr. Apotheker Engler in Wien verarbeitete vor einigen Jahren eine grosse Quantität ägyptisches Opium auf Morphin in der Weise, dass er das Opium mit Wasser auszog und die erhaltene Lösung mit Ammoniak versetzte. Den erhaltenen Niederschlag süsste er mit Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknete ihn. Durch Lösen desselben in Alkohol und Entfärben mittelst Thierkohle erhielt er Morphinkrystalle, die aber untermischt waren mit einer Menge von Krystallen, die wie Narkotin aussahen. Beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol blieb das Morphin in der Lösung und heraus fielen die dem Narkotin ähnlichen Krystalle. Ich wies nun nach, dass das von Hrn. Kugler für Narkotin gehaltene Alkaloid eine neue Basis sei und benannte es wegen der äussern Aehnlichkeit mit Narkotin, das früher auch Opian genannt wurde, Opianin.

Es krystallisirt in langen farblosen, durchsichtigen diamantglänzenden Nadeln, die vollkommen ausgebildet sind und nach der Messung meines Freundes Schabus dem orthotypen Systeme angehören.

Beim Fällen aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak

stellt es ein weisses zartes Pulver dar. Es ist geruchlos, hat in alkoholischer Lösung einen starken anhaltend bitteren Geschmack und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur so wie bei der Temperatur des Wasserbades unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, nur in einer sehr grossen Menge kochenden Weingeistes löst es sich auf; beim Erkalten krystallisirt es wieder vollständig heraus. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und wird, so wie auch seine gelösten Salze, durch fixe und flüchtige Alkalien in Form von weissen Flocken gefällt. Das Opianin geht mit Platinchlorid und Sublimat krystallinische Doppelverbindungen ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst. Die Lösung in einer Schwefelsäure, der man Salpetersäure zusetzte, ist blutroth, wird aber nach einiger Zeit lichtgelb.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Opianins ergab Folgendes;

1. 0,612 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 1,4135 Grm. Kohlensäure und 0,3138 Grm. Wasser.

2. 0,6757 Grm. des Alkaloides gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas mit gleichzeitiger Anwendung der Luftpumpe 24 Kubik-Centim. Stickgas. Die Temperatur des Sperrwassers war 14,8° C. der Barometerstand 750,5 Millim., die Temperatur des Quecksilbers 1,300° C.

3. 0,9197 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ohne Luftpumpe 35 Kubik-Centim. Stickgas, bei der Temperatur des Sperrwassers 11,5° C., bei dem Barometerstande von 740,5 Millim., bei der Temperatur des Quecksilbers von 19,5° C.

Es sind demnach in 100 Theilen enthalten:

| | Gefunden. | | | Berechnet. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | | | |
| Kohlenstoff | 62,99 | — | — | 63,06 | $C_{66}$ | 396 |
| Wasserstoff | 5,698 | — | — | 5,73 | $H_{36}$ | 36 |
| Stickstoff | — | 4,12 | 4,411 | 4,45 | $N_2$ | 28 |
| Sauerstoff | — | — | — | 27,76 | $O_{21}$ | 168 |
| | | | | 100,00 | | 628 |

Hieraus ergiebt sich für das Opianin die Formel

$$C_{66}H_{36}N_2O_{21}.$$

In der vorläufigen Notiz über dieses neue Alkaloid gab ich für dasselbe die Formel $C_{66}H_{36}NO_{23}$ an; ich machte nämlich damals die Stickstoffbestimmung nach der Will-Varrentrap'schen Methode und erhielt bei 3 solchen Analysen Zahlenwerthe, die nahezu mit den berechneten 2,22 p. C. Stickstoff übereinstimmten. Die Uebereinstimmung war aber nicht in dem Grade, wie ich es wünschte, trotzdem dass ich zu jeder Analyse fast 1 Grm. Substanz verwendete, wesshalb ich noch zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas's Methode machte.

### *Opianin-Quecksilberchlorid.*

Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Opianin eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag. Löst man diesen, nachdem man ihn mit Wasser gewaschen und getrocknet hat, in einem Gemische von 2 Vol. Alkohol und einem Volumtheil concentrirter Salzsäure und setzt zu dieser Lösung in kleinen Portionen Wasser, so entsteht bei jedem Zusatz von Wasser eine Trübung, die aber beim Umrühren wieder verschwindet. Durch vorsichtiges Zutröpfeln von Wasser gelangt man endlich dahin, dass eine Trübung entsteht, die durch Umrühren der Flüssigkeit nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden kann, die aber sogleich weicht, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt. Nach beiläufig 24 Stunden entstehen in der klaren Flüssigkeit Gruppen von concentrisch vereinigten Krystallnadeln, die sich von nun an immer vermehren. Da sie im Wasser und Alkohol schwer löslich sind, so können sie zur Genüge damit ausgewaschen werden.

Die Analyse der trockenen Substanz ergab Folgendes:

I. 0,8775 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,1077 Grm. Quecksilber, 0,364 Grm. Wasser und 1,583 Grm. Kohlensäure.

II. 0,8749 Grm. Substanz gaben bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit reinem Aetzkalk 0,3305 Grm. bei 100° C. getrocknetes Chlorsilber.

Diese Werthe entsprechen in 100 Theilen:

| | Gefunden. | | Berechnet. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | | | |
| Kohlenstoff | 49,14 | — | 49,500 | 396 | $C_{66}$ |
| Wasserstoff | 4,608 | — | 4,625 | 37 | $H_{37}$ |
| Stickstoff | — | — | 3,500 | 28 | $N_2$ |
| Sauerstoff | — | — | 21,000 | 168 | $O_{21}$ |
| Quecksilber | 12,28 | — | 12,500 | 100 | $Hg_1$ |
| Chlor | — | 9,319 | 8,875 | 71 | $Cl_2$ |
| | | | 100,000 | 800 | |

Hieraus ergiebt sich für diese Verbindung die Formel:

$$C_{66}H_{36}N_2O_{21} + HCl + HgCl.$$

Das salzsaure Opianin geht ferner eine Doppelverbindung mit Platinchlorid ein, die sich bei Ueberschuss von Platinchlorid zersetzt und Producte liefert, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

### *Wirkung des Opianins.*

Das Opianin ist ein Narkoticum, das, wie mich Versuche bis jetzt lehrten, dem Morphin der Wirkung nach gleich zu stehen scheint. Zu den vergleichenden Versuchen zwischen den Wirkungen beider Körper dienten zwei gleich grosse, ein halbes Jahr alte Haus-Katzen, der einen gab ich 0,145 Grm. reinen Morphins, der andern die gleiche Menge Opianin ein, worauf bei beiden dieselbe Wirkung eintrat. Nach 8 Minuten war die Pupille bei beiden so erweitert, dass von der Iris fast nichts zu sehen war, die Pupille glänzte lebhaft, war grasgrün, die Augen waren starr. Anfangs gingen sie mit eingezogenem Schweife und aus dem Munde heraushängendem Schaume, ohne sich ein bestimmtes Ziel zu nehmen, herum, später wurden ihre Schritte unsicher, sie fingen an zu zittern, erbrachen sich, schleppten ihre hinteren Füsse nach, fingen an kläglich zu schreien und legten sich auf den stark aufgeblähten Bauch, meistens auf die linke Seite. Sie hörten nicht auf ihren Namen, dem sie sonst sogleich folgten, waren gegen vorgehaltenes Aetzammoniak unempfindlich und theilten nicht die Freude der andern um sie herumspringenden jungen Katzen. Nach einer Stunde hatte sich die Katze, der ich Morphin eingab, etwas erholt und lief, als ich ihren sehr ausgedehnten Bauch befühlen wollte, schnell davon. Nach Verlauf eines Tages, während welchem sie keine Nahrung zu sich genommen hatten, waren beide wieder hergestellt. Am

Menschen hatte ich noch nicht Gelegenheit, das Opianin zu versuchen. Bestätigt es sich, dass jedes unter dem Namen ägyptisches Opium im Handel vorkommende Opium Opianin enthält, und hat sich das Opianin auch für den Menschen als ein Narkoticum erwiesen, so erscheint der Glaube unbegründet, dass nasses sogenanntes smyrnaisches Opium wirksamer sei als das trockene ägyptische.

### *Ueber die Elementar-Analyse der Quecksilber-Verbindungen der Alkaloide und die Methode der Quecksilber-Bestimmung.*

Es sind bis jetzt nur wenige Verbindungen organischer Substanzen mit Quecksilberchlorid untersucht worden, man darf sich daher auch nicht wundern, dass nur 2 Methoden bekannt sind, um bei einer und derselben Analyse den Gehalt der Substanz an Quecksilber, Kohlenstoff und Wasserstoff zu erfahren. Nicholson*) macht an dem vorderen Ende seiner Verbrennungsröhre durch Ausziehen derselben vor der Glasbläserlampe zwei, einen Zoll von einander entfernte Einschnürungen. In den Raum zwischen diesen zwei eingeschnürten Stellen der Röhre destillirt während der Verbrennung das Quecksilber aber auch etwas Wasser über. Am Ende der Verbrennung sprengt er die Röhre an der hinteren Einschnürung ab, und trennt nun das Wasser vom Quecksilber auf die Weise, dass er das Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator verbindet, und einen durch Chlorcalciumröhren getrockneten Luftstrom über das auf 100° C. erwärmte Quecksilber leitet, bis das Chlorcalciumrohr keine Gewichtsvermehrung mehr zeigt. Bunsen**) bediente sich einer Methode, die weniger umständlich ist. Ich habe diese Methode bei mehr als 50 Analysen angewendet und glaube nicht im Unrechte zu sein, wenn ich hiemit meine dabei gemachten Erfahrungen bekannt mache.

Man braucht zu einer solchen Analyse:

1. Die trockene Substanz. Ihre Menge betrage für eine Analyse zwischen 0,6 — 1,2 Grammen. Je mehr man von der Substanz nimmt, desto genauer wird die Analyse.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII.

2. Das trockene Röhrchen zum Abwägen der Substanz.

3. Eine 26 Zoll lange, an einem Ende in eine gewöhnliche Spitze ausgezogene getrocknete Verbrennungsröhre von mittlerer Weite. Es ist nicht vortheilhaft, aus einer langen Röhre durch Ausziehen in der Mitte zwei Verbrennungsröhren zu machen, in welchem Falle die Enden dieser Röhre zum Einpassen des Korkes bestimmt werden; denn diese Endstücke sind meist sehr spröde und bekommen beim Auflegen glühender Kohlen leicht Sprünge, wodurch die Analyse verdorben wird. Es ist daher gerathener, eine lange Verbrennungsröhre an einem solchen Endstücke in eine Spitze auszuziehen, hiebei springt es, so weit es schlecht gekühlt ist, ab. Von dieser Spitze 26 Zoll entfernt wird die Röhre horizontal abgesprengt, und der Rand dieses Endes der Verbrennungsröhre durch Ablaufenlassen von der Lampe glatt gemacht.

4. Ein mit Kalilauge gefüllter Liebig'scher Kugelapparat.

5. Ein Rohr von der Form der Chlorcalciumröhren, das mit Stückchen von Kalikalk gefüllt ist und dem Kugelapparat angefügt wird. Dieses Kalikalkrohr nahm bei 40 Analysen im Durchschnitt um 0,004 Grm. zu.

6. Ein gewöhnliches mit festem Aetzkalk gefülltes Rohr, das an das Kalikalkrohr angebunden wird, um letzteres vor der Kohlensäure und dem Wasser der Luft zu schützen.

7. Eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre.

8. Cylinder aus Kupferdraht. Man macht aus feinem Kupferdraht durch Zusammendrehen desselben der Weite der Verbrennungsröhre entsprechend dicke zwei Zoll lange Cylinder, erhitzt sie über der Berzeliuslampe bis sie schwarz werden, und reducirt sie nun in einem Strome trockenen Wasserstoffgases. Sie haben den Vorzug vor den Kupferspähnen, dass sie leichter in die Röhre zu bringen sind.

9. Verbrennungsofen. Er sei 30 Zoll lang, von dünnem Eisenbleche gefertigt und an einem Ende ausser den unteren Zuglöchern auch noch mit einigen Spalten an den Seitenwänden versehen.

10. Chromsaures Bleioxyd und die übrigen zu jeder Elementar-Analyse nothwendigen Erfordernisse.

*Ausführung der Analyse.*

a) Man bestimmt das Gewicht des Kaliapparates, des Kalikalkrohres, der Chlorcalciumröhre und des Röhrchens mit der Substanz, stellt letzteres wieder in den Dampfapparat und wägt nun nochmals alle Apparate, so wie die im Schwefelsäurebade abgekühlte Substanz und zwar, um sicher und schnell die Wägung machen zu können, in der Weise, dass man zuerst die schon bekannten Gewichte auf die eine Wagschale und dann erst den Apparat auf die andere Wagschale legt.

b) Die Verbrennungsröhre wird mit dem Gemenge aus Substanz und chromsaurem Bleioxyde, dem nachgespülten und reinen chromsauren Bleioxyde bis etwas über $^2/_3$ angefüllt, darauf zwei oder drei im Wasserbade getrocknete Cylinder aus Kupferdraht gegeben, so dass nur noch $2^1/_2$ Zoll der Röhre leer bleiben.

c) Nach dem Freimachen der Spitze und Klopfen des Canales wischt man die leer gelassenen $2^1/_2$ Zoll der Röhre mittelst um einen Glasstab gewundenen Filtrirpapieres sehr gut aus, wobei die kleinen Kupfersplitter meist schwer zu entfernen sind, und legt das mit dem Chlorcalciumrohre verschlossene Verbrennungsrohr in den Verbrennungsofen.

Das in die Verbrennungsröhre sehende Ende des Chlorcalciumrohres darf nicht über das Niveau des Korkes vorstehen, weil sonst das dahin destillirte Quecksilber beim Abnehmen des Korkes am Ende der Verbrennung abgestreift und dadurch ein Verlust an Quecksilber herbeigeführt wird.

An das Chlorcalciumrohr werden nun der Reihe nach der Kugelapparat, das Kalikalkrohr und das Kalirohr angefügt, und zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat ein Schirm aus Pappe, am besten das Futteral des Kaliapparates, gegeben, theils um die zu starke Erwärmung der Kalilauge, theils um das Sinken des Chlorcalciumrohres zu verhüten. Der aus dem Verbrennungsofen hervorstehende Theil der Verbrennungsröhre dient als Sammelplatz für die Quecksilberkügelchen und ist etwas über zwei Zoll lang.

d) Hat man sich auf bekannte Weise vom Schliessen des Apparates überzeugt und dem Kaliapparat die schiefe Stellung gegeben, so geht man an das Erhitzen der Röhre. Hierbei

schreitet man schnell vorwärts, bis man zur Substanz kommt und belegt vorzüglich stark den Theil der Röhre, der von den Kupfercylindern eingenommen wird, mit glühenden Kohlen. Bei der Substanz angelangt, so leitet man die Verbrennung fortan in der Weise, wie diess bei einer gewöhnlichen organischen Analyse zu geschehen pflegt. Ist man bis etwa zur Hälfte des Gemenges aus Substanz und chromsaurem Bleioxyd geschritten, so stellt man einen Zoll von der Spitze der Verbrennungsröhre entfernt einen zweiten Schirm auf und erhitzt die Spitze sammt dem äussersten Ende der Verbrennungsröhre, um das Rückwärtsdestilliren des Quecksilbers zu verhüten und das etwa schon in das Schwänzchen abgesetzte Quecksilber zu vertreiben. Ist diess geschehen, so geht man in der Verbrennung weiter, und erhält den, das Kupfer enthaltenden Theil der Röhre gehörig heiss, um Aussetzen von Wasser an die unmittelbar hinter dem Kork befindliche Stelle zu verhindern. Das Quecksilber setzt sich bei gehörig langsam geleiteter Operation sehr regelmässig und zwar $^2/_3$ Zoll vom Schutzbleche entfernt in mehreren Kreisen grösserer Kügelchen ab; nach diesen kommen Kreise kleinerer Kügelchen, die kleinsten Quecksilberkügelchen liegen $^1/_3$ Zoll vom Korke entfernt. Dieser Drittel-Zoll der Röhre zwischen dem Korke und dem Kreise kleinster Quecksilberkügelchen ist es, an dem sich das Wasser anlegt. Diess ist nicht zu verhindern, wenn man ein zu langes Stück der Verbrennungsröhre aus dem Verbrennungsofen hervorstehen lässt.

Nach dem Abbrechen der Spitze, Durchsaugen von Luft und Abnehmen der Apparate wird die Verbrennungsröhre, ohne sie zu erschüttern, aus dem Verbrennungsofen ziemlich weit hervorgezogen und auf eine Unterlage aus Holz gelegt, die mit einem Bogen Glanzpapier bedeckt ist. Gelingt es nicht, die Röhre aus dem Ofen herauszuziehen, weil sie an die für sie zum Aufliegen bestimmten Stützen angeschmolzen ist, so sprengt man sie an der nächsten angeschmolzenen Stelle durch Auftröpfeln von Wasser ab, und legt nun dieses Stück derselben auf die oben besagte Unterlage. Man fixirt nun mit einer Hand den Theil der Röhre, der früher vom Korke eingenommen wurde, macht $^3/_4$ Zoll von dem letzten Kreise grösster Quecksilberkügelchen entfernt einen tiefen Feilstrich und sprengt mit der Sprengkohle die Röhre ab. Das, das Quecksilber enthaltende Röhren-

stück trägt man in horizontaler Lage vorsichtig zum Wagtisch, legt es auf ein Quartblatt Glanzpapier, reinigt es aussen zuerst mit nassem, dann mit trockenem Filtrirpapier und wägt es nach einer Viertelstunde. Nach dieser Wägung entfernt man sehr sorgfältig aus der Röhre das Quecksilber, mit der Vorsicht, nichts von dem scharfen Rande der Röhre abzubrechen und bestimmt nun das Gewicht der leeren Röhre. Die Differenz beider Gewichte ist die Gewichtsmenge des Quecksilbers, welche die Substanz bei der Verbrennung lieferte.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres giebt in den meisten Fällen nicht die richtige Menge von Wasser an, weil immer eine kleine Menge Quecksilber in die enge Röhre des Chlorcalciumrohres hinüberdestillirt. Diese Quantität Quecksilber beträgt zwischen 0,002 und 0,008 Grm.; weil aber das Quecksilber das Aequivalent 100 hat, so berechnet sich jedes Milligramm Quecksilber auf 0,008 Grm.; also beinahe auf ein Procent. Desswegen darf man es nicht unterlassen, das Chlorcalciumrohr, nachdem man es verstopft, 12 Stunden an einem sichern Ort liegen liess, wieder zu wägen, darauf das Quecksilber mittelst kleiner Papiercylinder aus dem engen Raume desselben zu entfernen und nun abermals das Gewicht desselben zu bestimmen. Die so erhaltene Quecksilbermenge wird zu der früher erhaltenen addirt, die Gewichtsmenge des Wassers aber um diese Grösse vermindert.

---

# XX.

# Ueber die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons in der Agricultur.

Von

Dr. *Aug. Völcker.*

(Chem. Gaz. 227, April 1852 p. 121).

Der gebrannte Thon ist schon oft als eines der besten Mittel zur Verbesserung des schweren Thonbodens anempfohlen worden, und hat die glücklichsten Erfolge geliefert.

Das Misslingen der Anwendung des gebrannten Thones ist ohne Zweifel der Sorglosigkeit und dem Ungeschick zuzuschreiben; denn es ist wohl bekannt, dass beim Ueberbrennen des Thons anstatt einer zerreiblichen Masse grosse, harte, Backsteinen ähnliche Klumpen erhalten werden, welche beim Aussetzen an die Luft nicht zu Pulver zerfallen. Bei zu hoher Temperatur gebrannter oder überbrannter Thon zeigt sich stets mehr oder weniger unwirksam. Es kann indessen nicht alles Misslingen dieser Ursache zugeschrieben werden; denn es ist eine bekannte Thatsache, dass einige Arten von Thon nicht dieselbe oder gar keine wohlthätige Wirkung nach dem Brennen äussern. Es ist demnach wichtig zu wissen, welches die Natur der wirksamen Thone ist, und wodurch die zum Brennen untauglichen Thone characterisirt sind. Diese Fragen können indessen nicht ohne viele Unkosten gelöst werden, so lange wir die wahre Ursache der Wirksamkeit des gebrannten Thons noch nicht kennen. Die Auffindung dieser Ursache würde wahrscheinlich zu weiteren Verbesserungen in der Anwendung des gebrannten Thons führen, und diese leichter, billiger und gewisser machen.

Um zur Lösung des Problems etwas beizutragen, habe ich einige Versuche angestellt, welche mir interessante analytische Resultate geliefert haben. Diese werden einiges Licht über den gebrannten Thon verbreiten und zu einer ausgedehnteren Anwendung des Thonbrennens führen.

## *1. Welche Veränderungen erleidet der Thon durch das Brennen?*

Wenn schwerer Thon bei geeigneter Temperatur gebrannt wird, so wird seine physikalische Beschaffenheit wesentlich verändert, während gleichzeitig die Hitze einige chemische Veränderungen in den Bestandtheilen des Thones hervorbringt, welche mir höchst wichtig zu sein scheinen.

### *I. Die mechanischen Wirkungen der Hitze auf Thon.*

Diese sind einfach und leicht einzusehen. Schwerer steifer Thonboden ist für das Wasser undurchdringlich, sehr zähe und schlüpfrig, und deswegen oft kalt und kostspielig zu bearbeiten. Wenn der Thon gut gebrannt ist, so dass er weder geschmolzen noch in eine harte steinige Masse verwandelt ist, ist er härter,

poröser geworden und zerfällt unter der Einwirkung der Witterung zu Pulver, ohne dass er zähe oder plastisch wird. Der gebrannte Thon macht den schweren Boden leichter zugänglich und zerreiblich; er vermindert folglich die Mühen bei der Bearbeitung des Bodens. Die mechanischen Wirkungen des gebrannten Thons, durch welchen die physikalische Beschaffenheit des Bodens so wesentlich verändert wird, sind demnach sehr wichtig und keinesweges bei der Untersuchung der Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thones zu gering zu schätzen. Die wohlthätigen Wirkungen des gebrannten Thones werden von Einigen ganz und gar seiner grossen Porosität oder vielmehr dem Ammoniak zugeschrieben, welches nach ihren Ansichten aus der Atmosphäre vom gebrannten Thon reichlicher absorbirt wird, als vom ungebrannten Thon. Zur Prüfung dieser Ansicht machte ich folgende Versuche mit

1) Thon, von Huntstile bei Bridgewater, in seinem natürlichen Zustande,

2) Thon, von demselben Ort, mässig gebrannt.

Beide Mengen wurden in Bechergläsern mit Wasser befeuchtet der Atmosphäre zwei Monate und zwölf Tage ausgesetzt, ohne das verdampfte Wasser zu erneuern. Nach dieser Zeit wurde die Menge des in jeder Probe enthaltenen Ammoniaks auf die gewöhnliche Weise mit Natronkalk bestimmt. Folgendes sind die Resultate:

1. Thon von Huntstile, in seinem natürlichen Zustande; 239,15 Grm. lieferten bei der Verbrennung 4,94 Grm. Platinchlorid-Chlorammonium; oder lufttrockner Thon enthielt 0,240 p. C. Ammoniak ($NH_4O$).

2. Thon von Huntstile, mässig gebrannt; 210,15 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,36 Platinsalmiak, oder lufttrockner Thon enthielt 0,019 Ammoniak ($NH_4O$).

Der ungebrannte Thon lieferte daher mehr Ammoniak als der mässig gebrannte. Hieraus geht indessen nicht hervor, dass der ungebrannte Thon grössere Absorptionsfähigkeit für das Ammoniak der Atmosphäre besitzt; denn das bei der Analyse erhaltene Ammoniak ist zum Theil das Resultat der Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Substanzen, welche in dem Thon enthalten sind, und die beim Brennen zerstört werden,

Obige Analysen zeigen also, dass ungebrannter Thon das Ammoniak oder die Elemente, welche dasselbe bilden, in grösserer Menge enthält, als gebrannter Thon. Die Menge des durch den gebrannten Thon absorbirten Ammoniaks ist übrigens so gering, dass ihr die befruchtende Einwirkung, welche der gebrannte Thon auf den Boden ausübt, nicht zugeschrieben werden kann. Ich lege demnach auch keinen grossen Werth auf die Ammoniaktheorie. Sprengel schreibt den wohlthätigen Einfluss des gebrannten Thones dem Ammoniak zu, von welchem er glaubt, dass es unter Vermittlung des Eisenoxyduls, durch Zersetzung des Wassers und durch den Stickstoff der Atmosphäre gebildet werde. Er glaubt, dass der gebrannte Thon seine Wirkung verliert, sobald das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist, weil dann die weitere Zersetzung des Wassers und die Bildung des Ammoniaks wegfällt. Ich habe gebrannten Thon untersucht, welcher kein Eisenoxydul enthielt und welcher nichtsdestoweniger als ein kräftiger Dünger befunden wurde. Dieses Factum allein widerspricht Sprengel's Theorie; um aber zu erfahren, ob in Thon, welcher viel Eisenoxydul enthält, mehr Ammoniak gebildet wird, als von demselben Thon aus der Atmosphäre absorbirt wird, machte ich folgende Versuche.

Thon von Huntstile wurde in einem verschlossenen Tiegel mässig gebrannt, nachdem er vorher mit einem Procent Kohlenpulver, zur Reduction des Eisenoxyds in Eisenoxydul, gemischt worden war.

a) Die eine Hälfte dieses Thones wurde zwei Monate und vierzehn Tage einer trocknen Atmosphäre im trocknen Zustande ausgesetzt.

182,81 Grm. gaben 0,28 Grm. Platinsalmiak oder 0,17 p. C. Ammoniak.

b) Die andere Hälfte wurde durch und durch mit Wasser befeuchtet und eben so lange der Atmosphäre ausgesetzt.

212,11 Grm. gaben 0,33 Grm. Platinsalmiak oder 0,18 p. C. Ammoniak.

Diese Ammoniakmengen sind beinahe identisch. Ammoniak wird folglich nicht, wie Sprengel vermuthet, durch Zersetzung des Wassers und unter dem Einfluss des Eisenoxyduls und der Atmosphäre in grösserer Menge erzeugt, als es vom trocknen Thon aus der Atmosphäre aufgenommen wird.

Wir finden demnach unter keinerlei Umständen in dem gebrannten Thon eine so reichliche Menge Ammoniak, um die Ansicht zu rechtfertigen, dass in diesem die Hauptursache der Wirksamkeit des gebrannten Thones liege; auch ist diese nicht allein in den mechanischen Veränderungen zu suchen, welche der Thon durch das Brennen erleidet. Grossentheils wird die Wirksamkeit des gebrannten Thones durch die chemischen Veränderungen bedingt, welche seine Bestandtheile beim Brennen erleiden.

Ich betrachte daher

*II. Die chemischen Wirkungen der Hitze auf den Thon.*

Auch Johnston drückt die Ansicht aus, dass die durch das Brennen herbeigeführten mechanischen Veränderungen des Thones unzureichend sind, die Wirkungen des gebrannten Thons zu erklären, und er beweist durch Versuche, dass der Thon durch das Brennen solche chemische Veränderungen erleidet, welche seine Bestandtheile löslicher machen.

Meine eigenen Versuche bestätigen Johnston's Beobachtungen hinsichtlich der grösseren Löslichkeit des gebrannten Thons und der Verminderung dieser Löslichkeit beim Ueberbrennen des Thons. Ferner fand ich, dass sich im gut gebrannten Thon eine reichliche Menge Kali im löslichen Zustande befindet, welche vor dem Brennen im unlöslichen Zustande war. Der untersuchte Thon war aus der neuen rothen Sandsteinformation aus der Nähe von Bridgewater.

Die Natur der chemischen Veränderungen des Thons beim Brennen wurde durch vier Analysen untersucht:

Nr. I. Thon in seinem natürlichen Zustande.

Nr. II. Ein Theil desselben Thons wurde in einem verschlossenen Platintiegel eine halbe Stunde lang einer Dunkelroth glühhitze ausgesetzt. Der Thon hatte nach dem Brennen eine dunkelgraue Farbe.

Nr. III. Ein anderer Theil desselben Thons wurde eine halbe Stunde hindurch in einem offenen Tiegel der Rothglühhitze ausgesetzt. Um die organische Substanz vollständig zu verbrennen und alles Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, wurde der Inhalt des Tiegels fleissig mit einem Platindraht umgerührt. Der Thon war nach dem Glühen heller als der natürliche Thon.

Nr. IV. Ein vierter Theil desselben Thons wurde drei Stunden lang in einem offenen Tiegel bei starker Rothglühhitze erhalten.

Da mit Kohlensäure gesättigtes Wasser die löslichen Bestandtheile des Thons langsamer auszieht als verdünnte Säure, so zog ich verdünnte Chlorwasserstoffsäure vor. Zu diesem Zwecke wurden die Mengen von Nr. I, II, III und IV eine halbe Stunde mit vier Unzen verdünnter Säure gekocht, welche ein Zehntel Chlorwasserstoffsäure enthielt. Der unlösliche Rückstand wurde vollkommen ausgewaschen.

In dem löslichen Theile von I, II, III und IV wurden folgende Substanzen quantitativ bestimmt: Lösliche Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, kohlensaurer Kalk, Kali, Natron und Phosphorsäure. In Nr. IV wurde die Phosphorsäure nicht bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der verschiedenen Analysen:

*Thon von Hunstile bei Bridgewater.*

| | Nr. I. | Nr. II. | Nr. III. | Nr. IV. |
|---|---|---|---|---|
| Wasser bei 100° ausgetrieben | 5,539 } | | | |
| Organische Stoffe und chemisch gebundenes Wasser | 3,621 } | 9,160 | 9,200 | 9,300 |
| Unlösliche Substanz (in verdünnter Chlorwasserstoffsäure) | 84,100 | 80,260 | 81,845 | 85,30 |
| Lösliche Substanz, bestehend aus löslicher Kieselsäure | 1,450 | 1,380 | 1,580 | 1,150 |
| Eisenoxyd und Thonerde | 3,070 | 8,245 | 6,092 | 2,970 |
| Kohlensaurer Kalk | 0,740 | 0,420 | 0,550 | 0,188 |
| Kali | 0,269 | 0,941 | 0,512 | 0,544 |
| Natron | 0,220 | 0,336 | 0,314 | 0,104 |
| Phosphorsäure | 0,380 | 0,165 | 0,128 | nicht bestimmt |
| Chlor, Schwefelsäure, Magnesia | Spuren | Spuren | Spuren | Spuren |
| | 99,389 | 100,907 | 100,221 | 99,565 |
| Durch die Verbrennung mit Natronkalk erzeugtes Ammoniak ($NH_4,O$) | 0,240 | 0,019<br>0,017<br>0,018 | — | 0,008 |

Diese analytischen Resultate führen zu folgenden Schlüssen:

1. Dass gebrannter Thon viel löslicher ist als der natürliche.

2. Dass die mehr oder minder grosse Löslichkeit des gebrannten Thons, von der Temperatur des Glühens abhängig ist. Wir sehen, dass 100 Theile Thon, in ihrem natürlichen

Zustande, nur 6,74 Gr. lösliche unorganische Substanz liefern, und 84,100 unlöslich hinterlassen, während derselbe Thon, bei einer Temperatur und unter Umständen gebrannt, unter welchen die organische Substanz nicht völlig zerstört wird, 80,260 unlösliche Substanz hinterlässt. Eine Temperaturerhöhung, welche zur vollständigen Verbrennung der im Thon enthaltenen organischen Substanz hinreicht, vermindert die Löslichkeit ohngefähr um $1^1/_2$ p. C.; eine noch höhere Temperatur vermindert die Löslichkeit so sehr, dass dieser überbrannte Thon noch weniger löslich wird als der natürliche:

| | Lösliche unorg. Substanzen. | Unlösliche unorg. Substanzen. |
|---|---|---|
| Thon Nr. I (ungebrannter) | 6,740 | 84,100 |
| Thon Nr. II (schwachgebrannter) | 10,580 | 80,260 ; |
| Thon Nr. III (stärker als II gebrannter) | 8,955 | 81,845 |
| Thon Nr. IV (überbrannter) | 5,891 | 85,309 |

3. Die Alkalien, besonders Kali, werden durchs Brennen bedeutend löslicher. Auch hier hängt die Menge des löslichen Kalis von der Temperatur ab, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

| | Lösliches Kali. |
|---|---|
| Thon Nr. I | 0,269 |
| Thon Nr. II | 0,941 |
| Thon Nr. III | 0,512 |
| Thon Nr. IV | 0,544 |

Auch die Menge des löslichen Natrons ist verschieden je nach der Temperatur des Brennens.

| | Lösliches Natron |
|---|---|
| Thon Nr. I | 0,220 |
| Thon Nr. II | 0,336 |
| Thon Nr. III | 0,314 |
| Thon Nr. IV | 0,104 |

4. Die löslichen Mengen des Kalkes variiren zufolge unserer Resultate beträchtlich:

| | Löslicher Kalk als Carbonat berechnet. |
|---|---|
| Thon Nr. I | 0,740 |
| Thon Nr. II | 0,420 |
| Thon Nr. III | 0,550 |
| Thon Nr. IV | 0,188 |

Zur Vergleichung mit Nr. I, in welcher der Kalk als Carbonat enthalten ist, habe ich in den drei letzten Nummern ebenfalls den Kalk als Carbonat berechnet. Indessen ist in diesen, da sie sich in Säure ohne Aufbrausen lösen, der Kalk entweder als Aetzkalk oder als Silikat enthalten.

Der Ueberschuss in den Analysen Nr. II, III und IV rührt theils von den Fehlern der Analyse, theils von der Zersetzung des Eisenoxydulsilikats durch Brennen her. Das löslich gewordene Eisenoxydul ist in der Analyse als Oxyd enthalten und berechnet worden. Daher finden wir in Nr. II den grössten Ueberschuss, in welchem das meiste Eisen durchs Brennen löslich geworden war.

Die folgenden Betrachtungen, welche die Art und Weise erklären, wie das Kali des Thones löslich gemacht wird, führen mich zu der Ansicht, dass der Kalk in Nr. II, III und IV als Silikat vorhanden sei. Die gewöhnliche Methode der Bestimmung des Kali oder Natrons in unlöslichen Silikaten besteht darin, die feingepulverte Substanz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt zu schmelzen. Durch diesen Process wird das Kali oder Natron auf folgende Weise löslich: Der Baryt verbindet sich mit der Kieselsäure, welche ursprünglich mit dem Kali oder Natron vereinigt ist; kieselsaurer Baryt wird gebildet und Kali und Natron vereinigen sich mit der Kohlensäure des kohlensauren Baryts und werden löslich.

Der Kalk, welcher in seinen chemischen Beziehungen dem Baryt sehr nahe steht, wirkt auf die unlöslichen Silikate des Kali und Natron genau eben so. Ist in dem Thon kohlensaurer Kalk enthalten, so werden die unlöslichen Silikate von Kali und Natron, welche im Thon häufig in Form von Stücken von Feldspath oder Glimmer vorkommen, zersetzt, und es bilden sich durch doppelte Zersetzung Kalksilikat und kohlensaures Alkali. Die Kieselsäure tritt mit dem Kalk in verschiedenen Verhältnissen in Verbindung, einige dieser Silikate sind in verdünnten Säuren löslich, die meisten aber unlöslich. Statt des kohlensauren Kalks und des unlöslichen Kalisilikats finden wir im gebrannten Thon eine grössere Menge von löslichem Kali und Kalksilikat, welches zum Theil in verdünnten Säuren unlöslich ist. Die Verminderung der Menge des Kalkes und die grössere Menge Kali im löslichen Theile des gebrannten Thons

lassen sich auf diese Weise leicht erklären. Wie bereits die analytischen Resultate und die praktischen Beobachtungen darlegen, so hängt dieses Verhältniss sehr von der Temperatur ab.

*2. Wie wirkt der gebrannte Thon auf die Verbesserung des Bodens ein, oder, mit andern Worten, welches sind die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons?*

Die Beantwortung dieser Frage wird leichter sein, wenn wir den Ursprung und die Zusammensetzung des Thons betrachtet und diejenigen Bestandtheile bezeichnet haben, von denen seine befruchtenden Eigenschaften hauptsächlich abhängen.

Der Thon entsteht im Allgemeinen durch die Zersetzung granitischer und feldspathhaltiger Gesteine. Der Feldspath wird allmählich durch die vereinigte Einwirkung der Atmosphäre und des Wassers zersetzt, wodurch er gänzlich zu einem Pulver zerfällt. Das lösliche kieselsaure Kali wird durch den Regen aufgelöst, aber durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali und Kieselsäure zersetzt, welche im gallertartigen Zustande mit der unlöslichen kieselsauren Thonerde, dem Hauptbestandtheil des Thons, zurückbleibt.

Die Analysen von verschiedenen Thonarten bieten manche Abweichungen in ihrer Zusammensetzung dar, und zeigen, dass der Thon niemals reine kieselsaure Thonerde sondern eine Mischung von kieselsaurer Thonerde mit mehr oder weniger Sand, mit unzersetzten Stücken von Feldspath, Glimmer, Granit und andern Mineralien mit kohlensaurem Kalk, Magnesia, freier oder unverbundener Thonerde, Eisenoxyd, löslichem Kalisilikat, Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor sind. Kalk kommt in manchen Thonen in so reichlicher Menge vor, dass daraus keine Ziegel gebrannt werden können. Ein solcher Thon ist z. B. der von Bradfort bei Cirencester, in welchem ich nicht weniger denn 19,92 p. C. kohlensauren Kalk gefunden habe. In andern fand ich wenig Kalk aber beträchtliche Mengen von freier Thonerde und Eisenoxyd. Zu dieser Art von Thon gehört der folgende, dessen Analyse ich wegen seiner complicirten Zusammensetzung mittheile:

*Analyse dès Thons vom Gute Huntstile, bei Bridgewater.*

| | |
|---|---|
| Wasser und etwas organische Stoffe | 3,38 |
| Unlösliche kieselhaltige Substanz (feiner Thon) | 54,89 |
| Fein zertheilte Kieselsäure (löslich in verdünnter Kalilauge) | 17,94 |
| Eisenoxyd | 8,82 |
| Thonerde | 6,67 |
| Kalk | 1,44 |
| Magnesia | 0,92 |
| Phosphorsäure | 0,51 |
| Kali | 1,48 |
| Natron | 1,08 |
| Spuren von Schwefelsäure und Chlor, Kohlensäure und Verlust | 2,87 |
| | 10,000 |

Von den fremden Beimischungen, die jeder Thon enthält, und von dem Zustande der Zertheilung des Sandes und anderer Bestandtheile hängen die Plasticität, Zähigkeit nnd Porosität und andere physikalische Eigenschaften ab. Dennoch sollte bei einer Untersuchung eines Thones nicht allein die chemische Zusammensetzung, sondern auch sein mechanisches Verhalten untersucht werden. Diess habe ich mit einem plastischen Thone aus der Nähe von Newbury gethan. Durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und Sammeln der Niederschläge, welche sich aus der Flüssigkeit in verschiedenen Zwischenräumen absetzen, kann man recht gut den Zustand der Zertheilung des Thones ermitteln.

*Analyse des plastischen Thones von Coldash bei Newbury, Berkshire.*

*I. Mechanische Untersuchung.*

100 Theile dieses Thons enthalten:

| | |
|---|---|
| Feinen Quarzsand nach fünf Minuten abgesetzt | 54,64 |
| Thon, mit ein Wenig sehr feinem Sand, nach zehn Minuten abgesetzt | 10,52 |
| Feiner Thon, nach funfzehn Minuten abgesetzt | 2,57 |
| Feinster Thon, nach einer viertel Stunde im Wasser suspendirt bleibend | 32,27 |
| | 100,00 |

*II. Chemische Untersuchung.*

a. Allgemeine Analyse.

| | |
|---|---|
| Wasser und etwas organische Substanz | 8,698 |
| Sand | 54,640 |
| Reiner Thon | 25,462 |
| Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und andere in Säuren lösliche Stoffe | 11,200 |
| | 100,000 |

## b. Specielle Analyse.

| | | |
|---|---|---|
| Wasser und organische Substanz | | 8,698 |
| Kieselsäure | | 73,736 |
| Lösliches Eisenoxyd und Thonerde | 5,031 | 12,138 |
| Unlösliches | 7,107 | |
| Kalk | | 2,980 |
| Magnesia | | 0,047 |
| Kali | | 2,077 |
| Natron | | 0,525 |
| Chlor | | Spur |
| | | 100,201 |

Nicht nur der mechanische Zustand der Vertheilung und das relative Verhältniss der fremden Beimischungen, haben Einfluss auf die Eigenschaften des Thons, sondern auch der Zustand der Verbindung, in welchem die Bestandtheile desselben sich befinden, verändern wesentlich seine Eigenschaften. Bei den folgenden Analysen der drei Thonsorten von Dumbelton, Gloucestershire, wurde auf den Zustand der Verbindung der einzelnen Bestandtheile des Thons Rücksicht genommen.

*Thon von Dumbelton.*

| | Nr. I. | Nr. II. | Nr. III. |
|---|---|---|---|
| Wasser und organische Substanz | 7,69 | 6,62 | 6,68 |
| Oxyde des Eisens | 8,24 | 7,33 | 8,63 |
| Thonerde löslich in Säuren | 8,04 | 10,62 | 9,25 |
| Thonerde im Zustande des Silikats | 10,04 | 7,06 | 9,66 |
| Kohlensaurer Kalk | 1,12 | 0,70 | 0,19 |
| Unlösliches Kalksilikat | 0,44 | 0,54 | 0,24 |
| In Säuren lösliche Magnesia | 0,62 | 0,12 | 0,56 |
| Magnesia, als unlösliches Silikat | 0,34 | 0,30 | 0,34 |
| Kali und Natron, löslich in Säuren | 0,73 | 1,04 | 1,13 |
| Kali und Natron, als unlösliches Silikat | 0,94 | 2,70 | 1,82 |
| Kieselsäure (löslich in Säuren) | 0,09 | 0,06 | 0,08 |
| Kieselsäure (unlöslich in Säuren) | 61,71 | 62,82 | 61,42 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Nachdem ich kurz den Ursprung und die Zusammensetzung des Thons angegeben habe, werde ich zeigen, von welchen Bestandtheilen seine befruchtende Kraft abhängt.

Vom chemischen Gesichtspunkte aus die kieselsaure Thonerde (reiner Thon) betrachtet, hat sie selbst keinen directen Antheil bei der Ernährung der Pflanzen, da sie nicht in den Aschen der cultivirten Pflanzen gefunden wird. Wir müssen demnach die direct zur Ernährung beitragenden Bestandtheile des Thons unter den accessorischen oder fremden Beimengungen des Thones suchen. Von diesen tragen der Kalk, die Magnesia, Schwefelsäure, Kieselsäure und Chlor wesentlich

zum Wachsthum der Pflanzen bei; da aber diese Substanzen in den meisten Bodenarten gefunden werden, oder, wenn sie fehlen, mit geringen Kosten ergänzt werden können, so liegt der Hauptwerth eines Thons in der darin enthaltenen Menge der Phosphorsäure und des Kalis und Natrons. Kali besonders ist ein wesentliches Element in allen Pflanzenaschen und wirkt als ein sehr kräftiges Düngmittel. Die Hauptquelle des Kali im Boden ist der Thon, welcher in den meisten Boden einen Bestandtheil ausmacht. Der Thon entsteht aus dem Feldspath, er enthält häufig einige unzersetzte Stücke von Feldspath oder ähnlichen Mineralien. Das Kali wird unter dem Einflusse der Witterung aus ihnen abgeschieden und für die Pflanzen assimilirbar gemacht. Die grossen im Thon enthaltenen Mengen von Feldspath und ähnlich zusammengesetzten Mineralien liefern demnach den Pflanzen eine fast unerschöpfliche Quelle von Kali. Die Pflanzen assimiliren indessen nur das in den Thonen enthaltene lösliche Kali und nicht das Kali des Feldspathes. Da aber das lösliche Kali im Thonboden durch die Ernten früher oder später weggeführt wird, so wird der Boden allmählich unfruchtbarer. Die natürliche Fruchtbarkeit des erschöpften Bodens wird dann wiederum durch die Brache herbeigeführt, während welcher unzersetzte Feldspathstücke durch Einwirkung der Luft und des Wassers zerlegt werden, und ihr Kali und Natron abgeben. Das was die Brache in mehreren Monaten erzeugt, wird in so viel Tagen durch das Brennen des Thons erreicht, wobei ähnliche Veränderungen wie bei der Brache, Aufschliessung der Alkalien, hervorgebracht werden. Diesem so in Freiheit gesetzten *Kali* bin ich geneigt, die Hauptwirksamkeit des gebrannten Thons zuzuschreiben, ohne indessen die durchs Brennen hervorgebrachten mechanischen Veränderungen als unwichtig zu achten.

Die Thatsache, dass der Feldspath nach mässigem Glühen leichter zersetzt wird ist nicht neu und Prof. Fuchs in München hat deutlich gezeigt, dass diess auch mit andern Kalisilikate enthaltenden Mineralien der Fall ist.

Auch Lampadius hat durch Versuche nachgewiesen, dass mässig geglühter Gneiss, Granit, gewisse Porphyre und Trapparten, welche alle Kalisilikat enthalten eben so wie gebrannter Thon, das Gedeihen mancher Pflanzen auf merkwürdige Weise erhöhen.

Die Phosphorsäure, der andere werthvolle Bestandtheil des Thons, wird beim Brennen nicht löslich gemacht, sondern eher unlöslich. Die Wirkung des gebrannten Thones kann demnach nicht der Phosphorsäure zugeschrieben werden.

Ich gab bereits an, welche Rolle der Kalk bei der Befreiung des Kalis aus dem Thon zu spielen scheine. Wenn die Erklärung der Einwirkung des Kalkes auf Kalisilikat richtig ist, so können wir leicht begreifen, dass ein Zusatz von Kalk zum Thon, der ursprünglich arm an diesem Element ist, die Menge des löslichen Kalis und Natrons erhöhen wird. Ich würde demnach die Anwendung von gebranntem Kalk mit gebranntem Thon, oder eine Mischung von Thon mit Kalk vor dem Brennen anrathen, da auf beide Weise sehr guter Erfolg zu erwarten ist. Die Erklärung der Einwirkung des Kalkes auf Thon und meine übrigen Angaben werden durch eine Beobachtung von Professor Fuchs unterstützt. Dieser fand, dass, wenn mässig gebrannter gepulverter Feldspath mit gebranntem Kalk und Wasser einige Zeit gekocht oder nur digerirt wird, so reichliche Mengen von Kali aus dem Feldspath in Freiheit gesetzt werden, dass man dadurch fabrikmässig Kali darstellen könnte. Er hat gezeigt, dass sich unter diesen Verhältnissen unlösliches Kalksilikat und lösliches kohlensaures Kali bildet.

### 3. *Wodurch unterscheidet sich der zum Brennen ganz untaugliche Thon von dem, welcher sich nach dem Brennen wirksamer zeigt?*

Reiner Thon, wie Pfeifen- und Porcellanthon besteht fast ganz aus Kieselsäure und Thonerde, und da das Thonerdesilikat nicht selbst zur directen Ernährung der Pflanzen beiträgt, so wird er im natürlichen und im gebrannten Zustande unfruchtbar sein. Je mehr ein Thon Feldspath enthält, desto wirksamer wird er sich nach dem Brennen zeigen. In Betracht der Wirksamkeit des gebrannten Thons, erwähne ich, dass ich die ganze Menge der Alkalien, welche der Thon von Huntstile in irgend einer Form enthält, bestimmt habe. Die grössere Menge von Kali und Natron befindet sich in diesem Thon als unlösliches Silikat, und da ich nicht weniger denn 4,726 p. C. Kali und 0,88 p. C. Natron fand, so trage ich kein Bedenken zu behaupten, dass dieser Thon durchs Brennen wirksamer wird.

Mit dieser Ansicht stimmt auch die Erfahrung von Danger, des Besitzers des Gutes von Huntstile überein, dass durch Brennen des Thons das Land sehr verbessert wird. Danger sagt: „Ich fand, dass ein ganz unfruchtbarer Boden, nach dieser Behandlung gänzlich umgeändert wurde.“

*4. Kann durch die chemische Analyse bestimmt werden, ob das Brennen den Thon fruchtbarer machen wird oder nicht?*

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Fruchtbarkeit des Thones meist vom Kaligehalte desselben abhängig ist. Da nun ein guter Analytiker genau die Menge Kali bestimmen kann, welche aus dem Thon ausgezogen wird, so besitzen wir die Mittel zu entscheiden, ob der Thon wirksamer wird oder nicht.

*5. Worin liegen die Nachtheile des Ueberbrennens?*

Durch Ueberbrennen werden die Bestandtheile des Thons weniger löslich gemacht als durch gelindes Brennen. Da sich dadurch auch ihre Porosität und folglich ihre Absorptionskraft vermindert, so werden sie auch nicht so viel Ammoniak als der mässig gebrannte Thon liefern.

Ueberbrannter Thon von Huntstile wurde mit Wasser befeuchtet zwei Monate und vierzehn Tage der Luft ausgesetzt. Die Menge des absorbirten Ammoniaks wurde durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmt. 219 Gr. lufttrockener Thon gaben 0,155 Gr. Platinchloridchlorammonium, oder 0,008 p. C. Ammoniak. Mässig gebrannter Thon absorbirt die doppelte Menge Ammoniak. Die Nachtheile des überbrannten Thons schreibe ich zu: 1) den durchs Brennen erlittenen mechanischen Veränderungen; 2) den chemischen Veränderungen, welche den Thon weniger löslich machen; 3) der verminderten Absorptionsfähigkeit für das Ammoniak der Luft.

*6. Woher kommt es, dass der gebrannte Thon besonders auf die Wurzelgewächse vortheilhaft wirkt?*

Alle Wurzelgewächse, wie Runkelrüben, Mohrrüben, Kartoffeln u. s. w. erfordern viel Kali zu ihrer Ernährung. Die Aschen dieser Pflanzen enthalten ohngefähr die Hälfte ihres Gewichtes

an Kali. Woodward's Beobachtung, dass der gebrannte Thon besonders vortheilhaft auf die Wurzelgewächse einwirke, lässt sich leicht aus dem bisher Gesagten erklären.

---

# XXI.

## Ueber die Bereitung der Oxalsäure.

(Chemic. Gaz. Nr. 226. March 15, 1852, p. 112.)

Anstatt des gewöhnlich zur Darstellung der Oxalsäure angewendeten Rohrzuckers oder Zuckersyrups kann man den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kartoffeln oder auf Stärke gebildeten Zucker verwenden. Zu diesem Zweck werden die gewaschenen Kartoffeln zerrieben und zwei- oder drei Mal mit erneuertem Wasser ausgewaschen. Der Brei wird absetzen gelassen und nachdem das Wasser abgegossen ist, in einen bleiernen oder in einen mit Blei ausgefütterten hölzernen Kessel eingetragen, in welchem er mit dem nöthigen Wasser angerührt durch Dampf zum Kochen erhitzt wird. Dieser Mischung werden ohngefähr 2 p. C. des Gewichts der angewandten Kartoffeln Schwefelsäure zugesetzt, so dass 8—10 p. C. Säure auf das in den Kartoffeln enthaltene Stärkemehl kommen. Das Ganze wird nun einige Stunden gekocht, bis sich der Brei der Kartoffeln in Zucker umgewandelt hat, was daran erkannt wird, dass eine herausgenommene Probe mit Jod kein Stärkemehl erkennen lässt. Die zuckerhaltige Flüssigkeit wird durch ein Haarsieb filtrirt und vorsichtig verdampft bis eine Gallone davon ohngefähr 14 bis $14^1/_2$ Pfd. wiegt. In dieser Consistenz ist sie zur Darstellung der Oxalsäure mit Salpetersäure geeignet. Entschälte Rosskastanien lassen sich auch zur Bereitung der Oxalsäure verwenden, wenn sie wie die Kartoffeln behandelt werden.

Anstatt das Mehl der Kartoffeln und der Rosskastanien mit Schwefelsäure zu behandeln, kann man Diastase verwenden, um eine ähnliche zuckerhaltige Flüssigkeit zu erhalten. Es wird ohngefähr die nämliche Menge Diastase angewandt, welche für die Schwefelsäure angegeben wurde. In diesem Falle wird die

Flüssigkeit auf einmal von der erforderlichen Concentration dargestellt, ohne Filtriren und Verdampfen nöthig zu haben.

Der zur Umwandlung des Zuckers in Oxalsäure gebräuchliche Apparat ist sehr einfach. Gewöhnlich werden irdene, ohngefähr 2 Gallonen fassende Krüge angewandt, welche, nachdem sie mit Salpetersäure und der Zuckerflüssigkeit versehen sind, in Wasserbäder gestellt werden, die 100 oder mehr dieser Krüge fassen können. Diese Bäder werden aus Backsteinen construirt, mit Blei ausgefüttert und mit Dampf geheizt.

Anstatt der irdenen Krüge können Kessel von Blei oder von Holz und mit Blei ausgefüttert bei der Darstellung der Oxalsäure verwendet werden. Sie sind 8 Fuss im Quadrat und 3 Fuss tief. Die Flüssigkeit wird mit Dampf erhitzt, welcher durch eine bleierne Spirale eingeleitet wird. Eine Spirale von ohngefähr 48 Fuss Länge und einen Zoll Weite genügt, um die in obigen Kesseln enthaltene Flüssigkeit auf die erforderliche Temperatur zu erhitzen. In diese Kessel wird die in Oxalsäure zu verwandelnde Flüssigkeit gleichzeitig mit der anzuwendenden Säure gegossen, und bis zur nöthigen Zersetzung erhitzt. Die Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers oder eines am Boden des Kessels angebrachten Hahnes in einen flachen bleiernen oder hölzernen und mit Blei ausgefütterten Kessel gebracht, abgekühlt und krystallisiren gelassen. Die hierbei bleibende Mutterlauge wird bei der nächsten Operation verwendet.

Wenn die Oxalsäure in den obigen, grossen Kesseln bereitet wird, so muss das specifische Gewicht der Salpetersäure geringer sein, als bei Anwendung irdener Krüge; die Dichte derselben sei 1,200—1,270. Die Temperatur des Wasserbades werde ohngefähr auf 52° C. erhalten.

Während die Operation im Gange ist, entwickelt sich reichlich Gas, ohne dass rothe Dämpfe erscheinen; man bemerkt einen eigenthümlichen Geruch, welcher von Stickstoffoxyd herrührt. Dieses sind Zeichen eines guten Ganges der Operation.

Ein gewisser Zusatz von Schwefelsäure vermehrt die Ausbeute an Oxalsäure. Die Ausbeute aus einer gegebenen Menge Zucker wird verschieden angegeben. Diese Verschiedenheit rührt davon her, dass starke Salpetersäure die schon gebildete Oxalsäure zum Theil in Kohlensäure verwandelt, so dass oft nur die Hälfte der Oxalsäure erhalten wird, welche man erhalten sollte.

So findet man angegeben, dass 100 Pfd. guter Zucker 50 bis 60 Pfd. Oxalsäure liefern, während sie 125 bis 130 Pfd. wirklich liefern. Zuckersirup giebt eine geringere Menge, 100 Pfd. guter Qualität geben 105 bis 110 Pfd. Oxalsäure.

Die von der Mutterlauge befreiten und abgewaschenen Krystalle werden getrocknet. Die Mutterlaugen werden mit einer neuen Menge von Salpetersäure und Zuckersaft zu einer neuen Operation verwandt.

Es werden ohngefähr $4^3/_4$ Centner salpetersaures Natron und $2^1/_2$ Centner Schwefelsäure verbraucht, um die zur Umwandlung eines Centners guten Zuckers in Oxalsäure nöthige Menge Salpetersäure zu liefern.

Jullion hat ein Patent auf ein Verfahren zur Umwandlung der Ameisensäure in Oxalsäure erhalten. Zu diesem Zwecke wird Ameisensäure mit Aetzkalilösung gesättigt und dann noch halb so viel Aetzkali hinzugesetzt als zur Sättigung nöthig war. Das Ganze wird dann zur Trockne verdampft und auf 294° C. erhitzt. Dadurch wird die Ameisensäure zersetzt und oxalsaures Kali gebildet. Aetznatron kann auch anstatt des Alkali gebraucht werden.

Das so erhaltene oxalsaure Kali oder Natron wird mit Schwefelbarium, Barythydrat oder einem löslichen Barytsalz behandelt: aus dem gefällten oxalsauren Baryt wird mittelst Schwefelsäure reine Oxalsäure erhalten.

Eine andere Bereitungsart der Oxalsäure besteht nach Dr. Wilton Turner's patentirten Verfahren darin, dass aus dem Guano erhaltene Harnsäure mit in kochendem Wasser suspendirtem Blei- oder Mangansuperoxyd behandelt wird, wodurch sie in Oxalsäure, Allantoin und Harnstoff übergeführt wird. Das Verfahren mit Bleisuperoxyd geschieht auf folgende Weise: Eine gewisse Menge Harnsäure wird mit der doppelten Menge Wassers in einen offenen eisernen Kessel gebracht, der durch Dampf zum Kochen erhitzt wird. Alsdann wird ein klares, gesättigtes Kalkwasser hinzugebracht, und das Ganze zum Kochen erhitzt; während des Kochens fügt man allmählich so lange Bleisuperoxyd hinzu, als es noch weiss wird. Das so erhaltene weisse Pulver ist oxalsaures Bleioxyd. 168 Pfd. Harnsäure erfordern ohngefähr 240 Pfd. Bleisuperoxyd. Die darüberstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das oxalsaure Bleioxyd ausgewa-

schen, welches dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (gleiche Theile Säure und Wasser gekocht wird. Die in Lösung übergegangene Oxalsäure wird von dem niedergeschlagenen Chlorblei getrennt, verdampft und krystallisirt.

Das Allantoin wird durch Kochen mit Aetzkali ebenfalls in Oxalsäure und in Ammoniak zerlegt. Jene verbindet sich mit dem Kali, während das Ammoniak übergeht und zu Ammoniakflüssigkeit benutzt werden kann. Anstatt des auf diese Art dargestellten oxalsauren Kali kann Oxalsäure bereitet werden, wenn an der Stelle des Kali Baryt angewandt wird, der gebildete oxalsaure Baryt wird wie oben durch Schwefelsäure zerlegt.

Die Anwendbarkeit einer dieser Methoden, hängt natürlich von dem Preise der Materialien und der Einrichtung der Fabriken ab. Der niedrige Preis des Syrups und des Zuckers sprechen sehr zu Gunsten der Benutzung dieser Materialien. Das Hauptaugenmerk muss aber auf die Ersparung der Salpetersäure gerichtet werden.

Ich bemerkte bereits, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker gleichzeitig mit dem Stickstoffoxyd Kohlensäure entwickelt wird. Die Gegenwart der Kohlensäure ist bei der Umwandlung des Stickstoffoxyds in Salpetersäure durch den atmosphärischen Sauerstoff sehr hinderlich. Verschiedene Verfahren sind in Bezug der Ersparung dieser angegeben worden: ich erwähne von diesen folgendes:

1846 erhielt Jullion ein Patent auf ein Verfahren, das bei der Bereitung der Oxalsäure auftretende Stickstoffoxyd in salpetrige Säure und Salpetersäure zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wendet er ein einer Woulf'schen Flasche ähnliches Gefäss an, welches luftdicht mittelst eines beweglichen Deckels verschlossen werden kann, und ohngefähr 100 Gallonen enthält. Die Materialien, welche zur Erzeugung der Oxalsäure dienen, werden hineingebracht und im Wasserbade (durch Dampf oder eine andere Vorrichtung) erhitzt. Es wird alsdann etwas Salpetersäure zugegossen und Luft oder Sauerstoff durch eine oben angebrachte Röhre hineingepresst. Der mit dem entwickelten Stickstoffoxyd in Berührung gekommene Sauerstoff verwandelt unmittelbar eine gewisse Menge in salpetrige und Untersalpetersäure, welche zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt werden.

Ein anderer Theil entweicht durch eine im oberen Theile des Gefässes angebrachte Röhre, welche durch einen Ofen geht. Der in dem Ofen befindliche Theil der Röhre ist etwas erweitert, und wird bis zu 300—500° C. erhitzt; er enthält Platinschwamm oder andere ähnliche Substanzen. Die mit dem erhitzten Platin in Berührung gekommenen Gase verbinden sich zu Salpetersäure, welche auf gewöhnliche Weise condensirt wird. Anstatt des Platins wendet man ein verschlossenes, Wasser enthaltendes Gefäss an, in welchem sich, unter Zersetzung der salpetrigen und Untersalpetersäure Salpetersäure erzeugt. Dieses Princip wird auf folgende Weise angewendet: Die Oxyde des Stickstoffs, welche sich aus der im Zersetzungsgefässe enthaltenen Flüssigkeit entwickeln und mit dem Sauerstoff in Berührung kommen, werden in Untersalpetersäure und salpetrige Säure verwandelt, welche, indem sie sich mit dem Dampfe mengen, in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt werden; oder statt des Dampfes bedient man sich der heissen Luft oder des Sauerstoffs, wobei die Feuchtigkeit von der Flüssigkeit selbst geliefert wird; die dadurch verursachte Verdampfung verhindert eine zu grosse Vermehrung von Mutterlauge. Die so gebildeten Verbindungen werden bei ihrem Durchgang durch die Condensationsgefässe und bei dem nöthigen Ueberschuss von atmosphärischer Luft oder von Sauerstoff vollständig oder fast vollständig in Salpetersäure verwandelt.

Das Folgende ist eine Beschreibung des fortlaufenden Processes der Oxalsäure und Salpetersäurebereitung, nach dem Verfahren Crane's und Jullion's. Die Mutterlauge der Oxalsäure eines früheren Processes wird in ein aus Schiefer gebildetes, verschlossenes und bedecktes Gefäss gebracht, welches der Generator genannt wird. Salpetersäure und Syrup werden in gewöhnlichen Verhältnissen gesondert in Gefässe über dem Generator gebracht. Die Mutterlauge wird dann so schnell als möglich bis 80 und 90° C. 18 Stunden hindurch erhitzt. Ströme von Salpetersäure und Syrup fliessen durch Röhren in den Generator.

Die sich entwickelten Gase gehen in eine Vorlage, in welche eine hinreichende Menge Chlorgas geleitet wird, um die Oxyde des Stickstoffs in Salpetersäure zu verwandeln. Nachdem das Einfliessen der Salpetersäure und des Syrups unterbrochen und

die Einwirkung der Gase oder der Oxyde des Stickstoffes beendet ist, wird die oxalsäurehaltige Flüssigkeit abgelassen und zum Krystallisiren hingestellt.

Mc. Dougall und Rawson haben ebenfalls ein Patent auf die Wiederbenutzung der sich bei der Oxalsäurebereitung bildenden Dämpfe genommen. Sie wenden eine Reihe Wasser enthaltender Gefässe an, in denen die Oxyde des Stickstoffes mit Luft zusammengebracht werden. Die Reaction ist bei diesem Process folgende: Wenn $3NO_4$ durch Wasser von 37° C. oder noch darüber gehen, so entstehen $2NO_5 + NO_2$; die $2NO_5$ bleiben in Lösung, während $NO_2$ in ein anderes Gefäss entweicht, in welchem es mit Luft zusammentritt und $NO_4$ bildet, welches wie vorher durch Wasser zersetzt wird. Dieser Process geht so fort bis fast alles Stickstoffoxyd in Salpetersäure verwandelt ist.

Bei dem patentirten Verfahren Ecarnot's zur Wiedererzeugung der Salpetersäure werden poröse Substanzen, wie Bimsstein, in die Wiedererzeugungsapparate gebracht; der Sauerstoff wird durch eine Gebläsevorrichtung und der Dampf aus einem Siedekessel zugeleitet.

---

# XXII.

## Notizen.

### 1) *Ueber Verbrennen des Leuchtgases ohne Flamme und den Leidenfrost'schen Versuch.*

Pohl theilt (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.) bei Gelegenheit der Beschreibung einer Gaslampe zum Gebrauche in chemischen Laboratorien folgende interessante Beobachtungen mit:

Bringt man einen Platintiegel durch die Gasflamme ins Rothglühen und sperrt dann den Zutritt des Gases ab, so erlischt die Flamme und die Glüherscheinung verschwindet. Oeffnet man aber, nachdem das Glühen bereits vollständig aufgehört hat, von Neuem den Gashahn und lässt kaltes Leuchtgas auf den noch heissen Platintiegel strömen, so kommt derselbe bald wieder in lebhaftes Glühen, das nun beliebig lang unterhalten werden kann, ohne dass eine Entzündung des Leuchtgases einträte. Es findet also hier der bekannte Davy'sche Glühversuch, der sonst mit

Platinschwamm und wohl gereinigten Platinflächen hervorgerufen wird, in einem viel grösseren Maassstabe statt, und er ist von einer langsamen Verbrennung des Leuchtgases begleitet, bei der sich, dem dabei bemerkbaren auffallenden Geruche nach, eigenthümliche Oxydationsproducte bilden. Ich habe diese Erscheinung selbst mit einem Platintiegel im Gewichte von 83 Grammen, der überdiess noch 3,5 Grammen einer Erdart enthielt, hervorgerufen und ebenso gefunden, dass, vom Verlöschen der Flamme an, 42 Secunden verstreichen können, ehe man den Hahn wieder zu öffnen hat. Dieses Fortglühen des Platins in einem blossen Leuchtgasstrome bei Zutritt von atmosphärischer Luft, findet eine vortheilhafte Anwendung beim Einäschern schwer verbrennbarer Substanzen, die man auf den Deckel eines Platintiegels bringt. Bei Einhaltung des eben beschriebenen Verfahrens wird die Substanz, welche mit sehr viel Luft in Berührung kommt, in kurzer Zeit eingeäschert.

Auch der Leidenfrost'sche Versuch wird auf diese Art mit Wasser, Weingeist, Schwefeläther etc. mit Leichtigkeit darstellbar, ja man kann ohne Gefahr den Finger in den Tiegel stecken und sich so von der verhältnissmässig niedrigen Temperatur der rotirenden Flüssigkeit überzeugen. Die Temperatur der Flüssigkeit bei diesem Versuche suchten bereits mehrere Physiker genauer zu bestimmen; für Wasser jedoch wurden bis jetzt wenig übereinstimmende Resultate erhalten, wie die Angaben von Baudrimont,*) ferner von Döbereiner,**) der 98°7 bis 101°2 C. annimmt, und Boutigny's Angaben zu 96°5 C. beweisen. Nach dem eben Gesagten ein Mittel besitzend, einen Platintiegel in's Glühen bringen zu können, ohne dass er von der sonst störenden Flamme umgeben wäre, tauchte ich ein auf ein Glas getheiltes Thermometer in Wasser, das sich in einem glühenden Tiegel befand, und erhielt eine Temperatur-Angabe von 94°8 C. als Mittel mehrerer Ablesungen, die manchmal um 2 bis 3 Grade von einander differirten. Diese Temperatur-Angabe betrachte ich jedoch nur als eine vorläufige Annäherung zum richtigen Hitzegrad des rotirenden Wassers, da bei meinen

*) *Ann. de chim. et phys. LXI. Bd. S. 319.*

**) Schweigger, Journ. f. Chemie u. Pharm. XXIX. Bd. S. 45.

Versuchen das Thermometerrohr nicht vor dem Einflusse der strahlenden Wärme der Tiegelwände geschützt war, und die angegebene Temperatur daher gewiss etwas zu hoch ist.

---

## 2) Bourdin's Harzcomposition als Radirgrund.

Von J. Pohl.

(Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch.)

Im Jahre 1844 brachte der kaiserliche Rath Reuter bildliche Darstellungen aus Paris nach Wien, welche durch Abdrukken von auf Harzgrund gravirten Zeichnungen erhalten wurden, und bei der vorletzten Pariser Industrie-Ausstellung von Bourdin exponirt waren. Die im k. k. technischen Cabinete befindlichen Probeabdrücke und Original-Matrizen zeichnen sich durch scharfe Contouren vortheilhaft vor den gewöhnlichen Holzschnitten aus.

Die Unterlage zu dem neuen Radirgrund, welcher die Holzschnitte ersetzen soll, ist Blei oder eine Legirung dieses Metalles, an der ganzen Oberfläche mit Kerben versehen, auf welche unmittelbar eine spröde harte Masse von rothbrauner Farbe aufgetragen erscheint, in welche die abzubildenden Darstellungen gravirt werden. Die nähere Untersuchung der plastischen Masse ergab, dass dieselbe in Terpentinöl und Alkohol nur zum Theil löslich sei, ferner zeigte sich beim Einäschern ein starker Geruch nach Schellack unter Hinterlassung eines rothbraunen Rückstandes, der aus Eisenoxyd und Kieselsäure (Quarzsand) bestand.

Zwei Versuche, um die Gesammtmenge dieser feuerfesten Bestandtheile zu bestimmen, ergaben folgende Resultate;

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,3760 Grm. | Substanz hinterlassen | 0,1380 | Grm. Asche. |
| II. | 0,5125 „ | „ „ | 0,1529 | „ „ |

Hundert Theile Radirgrund enthielten hiernach 36,70 p. C. Kieselsäure und Eisenoxyd.

Ferner lieferten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | 0,1380 Grm. | Asche | 0,1082 | Grm. Kieselsäure und |
| II. | 0,1425 „ | „ | 0,1116 | „ „ |

Es bestehen hiernach 100 Gewichtstheile des Radirgrundes aus

| | | |
|---|---|---|
| Harz | 63,30 | Theilen |
| Kieselsäure | 28,70 | „ |
| Eisenoxyd | 8,00 | „ |
| Zusammen | 100,00 | Gewichtstheilen. |

Nach spätern Mittheilungen, welche mir zukamen, soll das Eisenoxyd ganz oder theilweise durch Ziegelmehl ersetzt werden können, die von mir untersuchte Pariser Originalmasse enthielt jedoch bloss Eisenoxyd.

Da das im Handel vorkommende Eisenoxyd stets etwas kieselsäurehaltig ist, und beim Schmelzen der Masse kleine Mengen von Harz sich zersetzen und verflüchtigen, so versuchte ich zur Darstellung des Radirgrundes folgende Mischung:

| | | |
|---|---|---|
| Schellack | 64 | Gewichtstheile, |
| Kieselsäure | 28 | „ |
| Eisenoxyd | 8 | „ |

Die Erfahrung zeigte jedoch, dass es bei blosser Anwendung von Schellack höchst schwierig sei, eine vollkommen gleichförmig geschmolzene und glatte Masse zu erhalten, wogegen ein Gemisch von

| | | |
|---|---|---|
| Schellack | 60 | Gewichtstheilen und |
| venetianischem Terpentin | 4 | „ |

bei sonst unveränderten Mengen der Bestandtheile ein ganz befriedigendes Resultat lieferte. Die auf diese Weise erhaltene Masse war nach dem Zusammenschmelzen gleichförmig, in Farbe etwas lichter als das Pariser Original, besass aber dieselbe Härte so wie Sprödigkeit, und lieferte beim Radiren vollkommen scharfe Striche. Um schöne Bilder zu erhalten muss aber die Masse vor dem Gebrauche ganz eben geschliffen werden, was mit den gewöhnlichen Schleif- und Polirmitteln leicht gelingt.

---

### 3) *Mellithsaure Salze.*

C. Karmrodt (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1852) hat mehrere neue Salze der Mellithsäure beschrieben.

*Melliths. Palladiumoxydul* ist amorph, mit Ammoniak giebt es eine krystallisirte Verbindung $PdO, C_4O_3 + 2NH_3, 2HO$. Auch mit Kali und Natron giebt es Doppelsalze. Melliths. Quecksilberoxydul $Hg_2O, C_4O_3 + 2HO$ ist in Wasser fast unlöslich, eben so das entsprechend zusammengesetzte Oxydsalz.

*Melliths. Nickeloxydul* $NiO, C_4O_3 + 8HO$ scheidet sich beim Sättigen von Mellithsäure mit kohlensaurem Nickeloxydul als eine grasgrüne halbflüssige Masse ab, die beim Erkalten trübe und fester wird und sich durch Auskneten zwischen den Fingern

waschen lässt. An der Luft wird es hart und glasig, dem Chrysopras ähnlich. In Wasser ist es schwer löslich. Ein anderes leichter lösliches Salz ist $NiO, C_4O_3 + 3HO$.

*Melliths. Kobaltoxydul* $CoO, C_4O_3 + 6$ aq. verhält sich ähnlich.

*Melliths. Eisenoxydul* $2FeO, C_4O_3 + 8$ aq. Melliths. Ammoniak giebt mit schwefels. Eisenoxydul einen grünlichweissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst. Beim Kochen entsteht ein citrongelber krystallinischer Niederschlag von basischem Salz.

*Melliths. Manganoxydul* $MnO, C_4O_3 + 6$ aq. wird durch Sättigen von Mellithsäure mit kohlensaurem Oxydul erhalten. Beim Erwärmen fällt ein krystallinischer Niederschlag.

*Melliths. Zinkoxyd* $ZnO, C_4O_3 + 5HO$ wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhalten als Krystallpulver, das in kaltem Wasser löslicher als in warmem ist. Das Salz verliert das Wasser erst bei 205°. Ein anderes Salz enthält 3HO.

*Melliths. Talkerde* $MgO, C_4O_3 + 6HO$ scheidet sich beim Sättigen der Säure mit kohlensaurer Talkerde in Tröpfchen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren; es ist in Wasser wenig löslich und verliert sein Wasser bei 180°.

*Melliths. Strychnin* ist krystallinisch, in Alkohol unlöslich, in Wasser wenig löslich, mehr in heissem als in kaltem und daraus krystallisirend. Es scheint 2 Aeq. Säure zu enthalten.

*Melliths. Chinin* fällt beim Vermischen der alkoholischen Chininlösung mit Mellithsäure als weisser Niederschlag, der beim Waschen mit Alkohol krystallinisch wird. Das Cinchoninsalz ist ihm ähnlich.

*Melliths. Morphin.* Das neutrale Salz ist amorph, ein saures krystallisirt.

Das Solaninsalz zersetzt sich beim Verdampfen, das Furfurinsalz krystallisirt. Das Anilinsalz krystallisirt in Blättchen, der Benzoesäure ähnlich, das Salz scheint 2 Aeq. Säure zu enthalten.

Mit Harnstoff lässt sich die Säure nicht verbinden.

---

### 4) *Anwendung von Thon in der Papierfabrikation.*

Dr. L. Müller theilt im polytechn. Journ., 2tes Märzheft 1852, mit, dass unter dem Namen „Bleichererde" ein Präparat in den Handel gebracht und von den Papierfabrikanten häufig angewendet wird, das nichts als ein reiner Thon ist. Eine aus Hamburg bezogene Probe enthielt

| | |
|---|---|
| 35,9 | Thonerde, |
| 44,8 | Kieselerde, |
| 3,0 | Eisenoxyd, |
| 0,3 | kohlens. Kalk, |
| 0,23 | Magnesia, |
| 15,7 | Wasser. |

Der Thon wird der Papiermasse zugesetzt und giebt ein Druckpapier, dass sich durch Weisse und Glätte, Ansehen und guten Angriff auszeichnet, die Farbe gut annimmt u. s. w. Für die Anfertigung von geleimtem Papier ist der Thon weniger anwendbar. Das mit Thon angefertigte Papier ist auf der Maschine hinter dem Trockenapparat auffallend elektrisch.

---

### 5) *Die Verbindung von Eisenoxyd mit Kali und Natron,*

welche von dem Fürsten zu Salm-Horstmar (d. J. LV, 346) beschrieben und analysirt worden ist, hat Mitscherlich (Lehrb. der Chemie, II. Bd. 271) bereits wahrgenommen und darüber Folgendes angegeben:

„Gegen starke Basen verhält sich das Eisenoxyd als Säure so, dass es, mit kohlensaurem Natron oder Kali geglüht, die Kohlensäure austreibt. Am besten erhält man diese Verbindung, wenn man das Doppelsalz von oxalsaurem Eisenoxyd und oxalsaurem Kali oder Natron bei Zutritt der Luft stark glüht, weil man nach der Zersetzung der Oxalsäure das innigste Gemenge von Eisenoxyd und dem kohlensauren Salze erhält. Die Verbindung von Eisenoxyd mit Kali oder Natron hat eine gelblichgrüne Farbe; mit Wasser übergossen zersetzt sie sich, Eisenoxyd bleibt als rother Körper zurück und Kali oder Natron lösen sich in Wasser auf."

---

### 6) *Bildung von Schwefelsäure.*

Unter Wöhler's Leitung wurde von Mahla (Ann. d. Chem. Febr. 1852) das Verhalten eines getrockneten Gemenges von etwa 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff gegen mehrere bis zum schwachen Glühen in einer Glasröhre erhitzte Metalloxyde geprüft.

Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd veranlassen die Bildung dicker weisser Nebel von Schwefelsäure, besonders ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd. Die Schwefelsäurebildung geht leicht und reichlich vor sich und dieselbe Menge von Oxyd scheint unbegränzte Mengen der Gase in Schwefelsäure verwandeln zu können.

Kupferoxyd und Eisenoxyd, ohne Sauerstoff in schwefligsaurem Gas erhitzt, werden ersteres zu Oxydul, letzteres zu Oxyd-Oxydul unter Bildung von Schwefelsäuredämpfen reducirt. Chromoxyd bildet keine Schwefelsäure. Metallisches Kupfer übt bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf das Gasgemenge aus, beim Erhitzen bildet es nicht eher Schwefelsäure, als bis das Metalloxyd oberflächlich oxydirt ist.

Kalkerde wird lebhaft glühend und giebt schwefelsauren Kalk.

Wasserdampf mit dem Gasgemenge durch ein schwach glühendes Porcellanrohr geleitet, giebt kein Schwefelsäurehydrat.

Platinblech, vollkommen gereinigt, wirkt auf das trockne Gemenge wie Platinschwamm, es giebt unter der Glühhitze Schwefelsäure, kalt wirkt es nicht. Ferner fand Mahla, dass ein durch Fällen bereitetes geglühtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, erwärmt in einen in die Luft ausströmenden Wasserstoffstrahl gehalten, darin wie Platinschwamm glühend wird und glühend bleibt.

---

### 7) *Ueber die Constitution der Gerbsäure.*

Aus dem Verhalten der Gerbsäure gegen Säuren, so wie in der Hitze und bei der Verwesung derselben, schliesst A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, Heft 2, 247), dass die Gerbsäure eine gepaarte Verbindung von Gallussäure und einem Kohlehydrat sei, welches in Zucker übergeführt werden kann. Er fand diese Ansicht bestätigt, da sich die Gerbsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gallus-

säure und gährungsfähigen Zucker zerlegte. Strecker glaubt demzufolge, dass die Formel der Gerbsäure $C_{40}H_{18}O_{26}$ die wahrscheinliche sei. Die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker geschieht demnach nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{40}H_{18}O_{26}}_{\text{Gerbsäure}} + 10HO = \underbrace{2(C_{14}H_8O_{12})}_{\text{Gallussäure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

---

### 8) *Ueber die Verbindung der Milchsäure mit Aethyloxyd und Basen.*

Nach Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, Heft 2, 247) wird der Milchsäureäther erhalten, wenn trockner milchsaurer Kalk mit schwefelweinsaurem Kali der Destillation unterworfen wird. Er stellt eine farblose, dünne Flüssigkeit von schwachem Geruch dar, löst eine grosse Menge von Chlorcalcium und bildet beim Abkühlen eine krystallinische Verbindung von Milchsäureäther mit Chlorcalcium $2(C_4H_5O, C_6H_5O_5) + CaCl$. Aus dieser Verbindung erhält man beim Erhitzen reinen, neutralen Milchsäureäther, der sich aber beim Vermischen mit Wasser sogleich unter Abscheidung von Milchsäure zersetzt.

Strecker hat ferner ein Doppelsalz der Milchsäure mit Kali und Kalk dadurch dargestellt, dass er milchsauren Kalk zur Hälfte mit kohlensaurem Kali fällte, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdampfte. Die entstandenen Krystalle haben die Zusammensetzung $KO, CaO, C_{12}H_{10}O_{10}$. Die Zusammensetzung dieser Verbindung und der obigen Chlorcalciumverbindung sind eben so wie die bereits bekannten sauren milchsauren Salze Belege für die Ansicht Gerhardt's, dass die Milchsäure eine zweibasische Säure sei.

---

### 9) *Meteoreisen.*

In einem Meteoreisen unbekannten Ursprungs wurde unter Wöhler's Leitung von Manross (Ann. d. Chem. Febr. 1852)

| | |
|---|---|
| Eisen | 92,33 |
| Nickel mit etwas Kobalt | 7,38 |
| Zinn | 0,03 |
| Phosphor-Nickel-Eisen | 0,42 |

gefunden. Das Phosphornickeleisen blieb bei der Auflösung als schimmerndes sehr krystallinisches magnetisches Metallpulver zurück. Es besteht, wie man unter dem Mikroskope bei 80facher Vergrösserung wahrnimmt, aus vierseitigen Prismen. Beim Aetzen des Eisens werden die Flächen dieser Krystalle entblöst, die unter einander parallel in die Eisenmasse eingewachsen sind und dadurch der geätzten Fläche ein eigenthümlich schimmerndes Ansehen geben. Es ist bemerkenswerth, dass ausser im Meteoreisen in der Natur kein Phosphormetall vorkommt.

---

### *10) Diopsid und Gelbbleierz als Hüttenproducte*

sind von Hausmann (Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wissenschaften v. 1. Decbr. 1851) beobachtet worden. Schon früher ist der Diopsid theils künstlich durch Zusammensetzen seiner Bestandtheile von Mitscherlich und Berthier künstlich dargestellt, theils von v. Kobell in krystallisirter Hohofenschlacke gefunden worden. Der Verf. fand eine solche Schlacke zu Gammelbo in Schweden, die nach der Analyse ebenfalls mit dem Diopsid nahe übereinstimmt, doch enthält sie etwas Kali und Natron und auch ihre Form unterscheidet sich etwas von den bekannten Formen des Diopsides.

Molybdänsaures Bleioxyd ist als Hüttenproduct zu Bleiberg in Kärnthen vorgekommen, es fand sich an einem Stücke eines Flammenofens und bildete auf den Ober- und Absonderungsflächen des Thonsteins einen krystallinischen Ueberzug. Die Krystalle sind nach Form und Zusammensetzung von denen des natürlichen Bleigelbs kaum zu unterscheiden.

---

### *11) Producte aus der Hippursäure.*

Socoloff und Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Octbr. 1851) haben die Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstandenen Producte veröffentlicht, aus der wir folgende Resultate entnehmen.

Eine wässrige Lösung von Hippursäure, in welcher gepulverte Hippursäure vertheilt ist, wird in der Wärme durch eingeleitete salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Am besten führt man die Operation auf die Weise aus, dass man

Hippursäure mit käuflicher Salpetersäure zum dünnen Brei anrührt und in diesen Stickstoffoxyd einleitet. Schon während des Durchleitens, besonders aber beim Verdünnen mit Wasser, scheidet sich das neugebildete Product — *Benzoglycolsäure* — aus. Durch Binden an Kalk u. s. w. wird sie gereinigt. Aus Wasser scheidet sich die Säure in Form eines krystallinischen Pulvers ab. Aus Alkohol erhält man sie in grössern prismatischen Krystallen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, durch letzteres wird sie aber allmählich zersetzt. In Alkohol und Wasser ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt liefert sie zum Husten reizende Dämpfe. Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_8O_8$. Die Zusammensetzung einiger Salze ist:

Natronsalz $C_{18}H_7O_7$, NaO, 6HO,
Talksalz $C_{18}H_7O_7$, CaO, HO.
Bleisalz $2C_{18}H_7O_7$, 3PbO, 3HO,
Silbersalz $C_{18}H_7O_7$, AgO.

Die Entstehung der Säure aus Hippursäure wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + NO_3 = \underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure.}} + HO + 2N.$$

und ist demnach der Bildung anderer Säuren aus ihren Amiden entsprechend, wenn auch meist die Amidsäure 1 Aeq. Basis weniger sättigt als die freie Säure, was hier nicht der Fall ist.

Wird Benzoglycolsäure mit Wasser oder Zusatz von verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht, so zerfällt sie in Benzoësäure und eine neue Säure, deren Barytsalz die Zusammensetzung BaO, $C_4H_3O_5$ ergab. Diese Säure, als Hydrat $C_4H_4O_6$, ist diejenige, als deren Amidverbindung man das Glycocoll betrachten kann, von Laurent, der sie aber nicht dargestellt hat, als Glycolsäure bezeichnet. Eine von Horsford dargestellte Säure $C_3H_3O_3$, welche von Laurent und Gerhardt für Glycolsäure gehalten wird, ist davon ganz verschieden. Die Verf. behalten den Namen Glycolsäure für die neue Säure bei. Die aus dem Barytsalze abgeschiedene Glycolsäure zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der Milchsäure und ist mit dieser homolog.*)

*) Ueber eine mit der Milchsäure homologe, wahrscheinlich mit der Glycolsäure identische von Cloëz entdeckte Säure s. d. Journ. LV, 483.

Sie ist eine syrupartige nicht krystallisirbare Flüssigkeit, die sich von der Milchsäure vorzüglich dadurch unterscheidet, dass sie mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag giebt, während bei Milchsäure die Flüssigkeit klar bleibt.

Das Zinksalz bildet krystallinische Krusten, dem milchsauren Zinkoxyd ähnlich, seine Formel ist $ZnO, C_4H_3O_5, 2HO$. Die Darstellung des Silbersalzes gelang den Verf. nicht, die durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd erhaltene Flüssigkeit schwärzte sich, Alkohol und Aether schieden nichts aus. Die Glycolsäure entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll

$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}} + NO_3 = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure.}} + HO + 2N.$$

Die Verf. glaubten, dass sich Benzoglycolsäure aus Benzoesäure und Glycolsäure würde bilden lassen. Wegen Mangel an Material konnte der Versuch nicht ausgeführt werden. Sie machten denselben aber durch Erhitzen der homologen Milchsäure mit Benzoësäure bei 180°. Sie erhielten eine krystallisirbare Säure, wahrscheinlich $C_{20}H_9O_7$, *Benzomilchsäure*, über welche sie weitere Mittheilungen machen werden.

---

### *12) Verkauf von Cadmium und Molybdän.*

*Cadmium* verkaufen das Pfund mit $3^1/_3$ Thaler die Herren Rahmer, Stern et Co. in Breslau.

*Molybdänsäure*, etwas kalihaltig und durch eine Spur von Molybdänoxyd schwach bläulich gefärbt, sonst rein, offeriren zu 10 fl. Conv.-M. Franz Holenia's Erben zu Bleiberg.

---

### *13) Gewinnung von Tellur.*

Die Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. zu Wien theilen mit, dass das hohe k. k. Ministerium für Landescultur und Bergwesen eine Eingabe der Akademie wegen Erhaltung des Tellurs zu wissenschaftlichen Zwecken mit nachfolgendem Erlass vom 8. Novbr. 1851 beantwortet hat:

Die Wichtigkeit des Tellurs, als eines Stoffes, dessen räthselhaftes Wesen wegen seiner besonderen Eigenschaften das

Interesse der Wissenschaft im hohen Grade in Anspruch nimmt, ist schon bei der bestandenen k. k. Hofkammer in Münz- und Bergwesen, Zeuge der im Anschlusse gegen Rückstellung mitfolgenden Verhandlungs-Acten, im Jahre 1846 zur Sprache gebracht worden.

Die diesfalls in Siebenbürgen, als in jenem Kronlande, wo Tellurerze in bedeutender Quantität vorkommen, eingeleiteten Versuche jedoch, konnten wegen der mittlerweile daselbst, und hauptsächlich im Bergorte Zalathna vorgefallenen traurigen Ereignisse zu keinem Resultate führen, und es ist nunmehr das hiesige k. k. General-Land-Hauptmünzprobiramt unter Zustellung einer Quantität der besten Nagyáger Tellurerze zur Lösung dieser Aufgabe angewiesen worden.

Welches in vorläufiger Erledigung des unterm 14. v. Mts., Z. 907, anher gestellten Ansuchens mit dem Beifügen mitgetheilt wird, dass man seiner Zeit die löbliche kaiserl. Akademie der Wissenschaften im Interesse der Wissenschaft von den Ergebnissen der diesfälligen Versuche mit Vergnügen in Kenntniss setzen, ebenso nach Maassgabe der Resultate auch das weiter Nöthige verfügen werde, wobei übrigens bemerkt wird: dass die Verabfolgung von Tellurerzen an Private, welche das Tellurmetall zu irgend einem wissenschaftlichen Gebrauche benöthigen, auch bis dahin, wie früher von Fall zu Fall, über ihr Einschreiten, bei der Oberbehörde des ärarialen siebenbürgischen Montanwesens zu Hermannstadt, oder bei diesem Ministerium, gegen Vergütung des ausbringbaren Werthes der in ihrer Verbindung auftretenden edlen Metalle, bereitwillig werde gestattet werden.

---

In Folge dieses Ministerial-Erlasses beschloss die Classe vorkommenden Falls selbst beim betreffenden hohen Ministerium vermittelnd einzuschreiten und für einzelne Gelehrte und wissenschaftliche Corporationen, welche Tellurerze zu erhalten wünschen, und sich diesfalls an die Akademie wenden, das betreffende Ansuchen an das k. k. Ministerium für Landescultur zu stellen.

---

### 14) Neue Iridiumverbindungen.

Karmrodt und Uhrlaub (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852) erhielten bei einer Verarbeitung von Platinrückstand durch Erhitzen mit Kochsalz und Chlor zufällig ein neues Salz in dunkelbraunen fast undurchsichtigen Krystallen, deren Grundform ein klinorhombisches Octaeder ist mit der Combination des vordern und hintern Hemiprismas mit dem Prisma der Klinodiagonalen. Die Krystalle verwittern an der Luft, und schmelzen bei + 50°. Zur Lösung in Wasser bedarf das Salz die Hälfte seines Gewichts Wasser. Es krystallisirt aber nur aus einer gesättigten Kochsalzlösung. Die Zusammensetzung des Salzes ist $Jr_2Cl_3 + NaCl + 27HO$. Bei der Analyse des Salzes bildete sich, indem der Chlorgehalt durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden sollte, eine in Ammoniak unlösliche Verbindung von Iridiumsesquichlorid mit Chlorsilber $Jr_2Cl_3 + 3AgCl$, welche durch Glühen in Wasserstoffgas und nachherige Ausziehung des Silbers durch Salpetersäure analysirt wurde.

---

## XXIII.
## Preisaufgabe.

Die kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien hat folgende Preisaufgabe aus dem Gebiete der Chemie (von Prof. A. Schrötter) ausgeschrieben:

Seit Haüy, dem Schöpfer der wissenschaftlichen Krystallographie, wurde diesem Theile der Naturwissenschaften mehr Aufmerksamkeit zugewendet; insbesondere waren es die Mineralogen, welche denselben weiter auszubilden suchten, nachdem Mohs auf so geniale Weise der Krystallgestalt den ihr gebührenden Platz unter den naturhistorischen Merkmalen anwies. Daher kommt es auch, dass eine weit grössere Anzahl der in der Natur vorkommenden, krystallisirten, unorganischen Naturproducte untersucht ist, als der in den chemischen Laboratorien erzeugten, obwohl für beide nur der Ort, nicht aber die Art der Entstehung verschieden ist, da die Kräfte, welche bei ihrer Bildung wirken, ganz dieselben sind. Es ist aber an der Zeit, auch diese Na-

terproducte in Bezug auf ihre naturhistorischen Eigenschaften gründlicher als bisher geschehen, zu untersuchen, denn eine genaue Kenntniss derselben ist für die Mineralogie eben so wichtig, wie für die Physik und Chemie.

Eine grosse Anzahl von leicht darstellbaren und häufig vorkommenden Verbindungen dieser Art ist noch gar nicht krystallographisch bestimmt, von anderen sind die Bestimmungen unzuverlässig, theils in Folge von Messungen mit unvollkommenen Instrumenten, theils weil die dazu verwendeten Krystalle nicht die erforderliche Beschaffenheit hatten, theils auch weil die Beobachter nicht die dazu nöthige Fertigkeit und Kenntniss einer gründlichen krystallographischen Methode besassen.

Die kaiserl. Akademie der Wissenschaften hat daher beschlossen, zur Lösung dieser Aufgabe einen Preis auszuschreiben, der jener Abhandlung unter den eingesendeten zuerkannt werden wird, welche die grösste Anzahl in chemischen Laboratorien dargestellter Verbindungen einer gründlichen und erschöpfenden krystallographischen Untersuchung unterzogen hat.

Es wird zu diesem Ende gefordert, dass mindestens 25 verschiedene Verbindungen, deren Krystallgestalt entweder noch ganz unbekannt oder bisher falsch angegeben ist, krystallographisch untersucht werden. Die Angaben müssen ferner die wissenschaftliche Begründung der Bestimmungen enthalten, und durch möglichst genau und richtig ausgeführte Zeichnungen erläutert sein.

Besonderer Werth wird darauf gelegt, dass unter den untersuchten Substanzen sich solche befinden, die Einer Reihe homologer Verbindungen aus dem Gebiete der organischen Chemie angehören, und dass ausser den krystallographischen auch noch andere physikalische Bestimmungen, wie z. B. die der Dichte, des Schmelzpunktes, des optischen Verhaltens u. s. w. angegeben werden.

*Preis:* zweihundert Stück k. k. österreichische Münzducaten. *Termin* der Einsendung ist der 31. December des Jahres 1852; die Ertheilung des Preises wird am 30. Mai 1853 erfolgen.

---

Zur Verständigung der Preisbewerber folgen hier die auf die Preisschriften sich beziehenden Paragraphe der Geschäftsordnung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften:

§. 28. Abhandlungen, welche der Akademie vorgelegt werden, können in jeder in der österreichischen Monarchie einheimischen oder in lateinischer Sprache verfasst sein, und werden in jener Sprache gedruckt, in welcher sie geschrieben sind.

§. 40. Die um einen Preis werbenden Abhandlungen sind, wie allgemein üblich, mit einem Wahlspruch zu versehen, welcher zugleich einem den Namen des Verfassers enthaltenden versiegelten Umschlage als Aufschrift dient. Die Namen der preiswürdig befundenen Verfasser werden in der feierlichen Sitzung am 30. Mai von dem Präsidenten der Akademie nach öffentlicher Entsiegelung der Umschläge bekannt gemacht. Die übrigen Umschläge werden uneröffnet verbrannt, die Abhandlungen aber zurückbehalten.

§. 41. Theilung eines Preises unter mehrere Bewerber findet nicht Statt.

§. 42. Jede gekrönte Preisschrift bleibt Eigenthum ihres Verfassers. Wünscht es derselbe, so wird die Schrift von der Akademie als abgesondertes Werk in Druck gelegt. In diesem Falle erhält der Verfasser fünfzig Exemplare, und verzichtet auf das Eigenthumsrecht.

§. 43. Die wirklichen Mitglieder der Akademie dürfen an der Bewerbung um die von ihr ausgeschriebenen Preise nicht theilnehmen.

In Folge besonderen Beschlusses behält sich die kaiserliche Akademie vor, Schriften, welchen zwar kein Preis zuerkannt werden konnte, die aber als der Berücksichtigung würdige wissenschaftliche Leistungen anerkannt wurden, nach Uebereinkunft mit dem Verfasser zu honoriren und in Druck zu legen.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. 1851.)

# XXIV.

# Ueber Blutkrystallisation.

Von

Dr. *O. Funke.*

Das merkwürdige Phänomen der Krystallisation des Blutes, welches ich zuerst am Pferdemilzvenenblut beobachtet, dessen Bedingungen und Wesen ich sodann an dem Blute gewisser Fische näher erforscht habe, scheint mir auch der Beachtung von chemischer Seite würdig, seitdem es mir gelungen ist, den Nachweis zu führen, dass die krystallisirende Substanz ein eiweissartiger Körper, das Globulin der Blutzellen, in mechanischer oder chemischer Verbindung mit dem Blutfarbstoff ist. (Henle u. Pfeufer's Ztsch. f. rat. Med. N. F. Bd. II, pag. 198.) Der Umstand, dass das aus dem Herzen der Fische entlehnte Blut die Krystallbildung in so hohem Grade zeigt, dass sich sämmtliche Blutzellen desselben in Krystalle verwandeln, ja dass letztere sich sogar innerhalb der unzerstörten Blutkörperchenhüllen bilden, liess mich bereits früher die Vermuthung aussprechen, dass wahrscheinlich der Zelleninhalt jedes Blutes, aus welchem Thier, aus welcher Gefässprovinz es auch sei, die krystallinische Form annehmen könne. Diese Vermuthung ist neuerdings zur Gewissheit geworden; Sanders fand, dass das Cruralvenenblut des Hundes krystallisirt, Lehmann beobachtete die höchst interessante Krystallisation des Meerschweinchenblutes in Tetraedern, so wie die des Eichhörnchenblutes in sechsseitigen Tafeln und Prismen. Ich selbst bin damit beschäftigt, das Blut von Thieren aus den verschiedensten Classen auf seine Krystallisationsfähigkeit zu prüfen, und theile hier vorläufig folgende Beobachtungen mit.

Zunächst habe ich das Blut von zwei jungen *Katzen*, welches ich unmittelbar nach der Tödtung der Thiere aus dem Herzen ausfliessen liess, untersucht. Im ganz frischen Zustande zeigte es wenig Neigung zum Krystallisiren; auf Zusatz von wenig Wasser veränderten sich die Blutkörperchen fast gar nicht, sondern trockneten nach der Verdunstung des Wassers unzerstört als gelbe scharfcontourirte Ringe aus; setzte ich so viel Wasser zu, bis die Blutkörperchenhüllen wirklich zersprangen oder unsichtbar wurden, so entstand meist eine so verdünnte Lösung des krystallisirenden Blutzelleninhaltes, dass er wahrscheinlich, ehe die zur Krystallbildung nöthige Concentration der Flüssigkeit eingetreten war, anderweitige Veränderungen eingegangen war. Beim völligen Austrocknen der Präparate bildete die Lösung von eingedrungener Luft umgebene gelbroth gefärbte meist homogene Inseln; bisweilen erschienen dieselben wie flüssig mit kleinen etwas dunkler gefärbten Körperchen besetzt, deren Contouren indessen so verwischt waren, dass sich nicht entscheiden liess, ob es Krystallrudimente oder Blutkörperchenhüllen waren. Nur in wenigen Fällen lagen auf diesen Inseln entschiedene Krystallbildungen, in Form violettroth gefärbter länglicher Schüppchen von verschiedener Grösse, jedoch ohne bestimmt ausgesprochene krystallographische Gestalt. Als jedoch das Blut zwei Tage in einem verschlossenen Gläschen gestanden hatte, trat die Krystallisation auf Zusatz von wenig Wasser nicht nur sehr leicht und massenhaft, sondern auch in sehr grossen schön ausgebildeten Formen ein. Hier, wie bei den früher von mir untersuchten Blutarten, war die Farbenveränderung des Blutes durch Wasser sehr auffallend; schon mit unbewaffneten Augen sah man die Tropfen eine verschieden *hellrothe* Farbe annehmen. Unter dem Mikroskop bildeten sich beim Eindringen des Wassers aus den vorher mehr gelbgefärbten Blutkörperchenhaufen momentan intensiv rothe stellenweise in's Violette spielende Lösungen, in denen die Blutzellenhüllen, ihres Inhalts beraubt, in den verschiedensten, verzerrten Formen, meist jedoch von scharfen Umrissen umgeben, in unregelmässigen Haufen schwammen. Wo vorher die Blutkörperchen mehr einzeln im Serum vertheilt waren, zeigten sich diese Veränderungen natürlich nicht so auffällig; die Blutkörperchen blähten sich wie gewöhnlich auf, wurden blässer, zum Theil unsichtbar, die umgebende Flüssigkeit

nur schwach tingirt. Sobald die Lösung etwas verdunstet war, schossen allenthalben die reichsten Krystallbildungen in überraschender Schnelligkeit in folgenden Modificationen an. In der Mitte der Präparate an den Stellen, wo vorher dichte Blutkörperchenhaufen gelegen hatten, und demnach eine intensiv gefärbte Mutterlauge vorhanden war, bildeten sich grosse oft 1''' lange, purpurfarbige, vierseitige Prismen, welche entschieden dem monoklinoëdrischen System angehörten; an den Enden waren dieselben zum grössten Theil durch *eine* Fläche begränzt, nur wenige zweiflächig zugespitzt, sie lagen theils einzeln, theils in Bündeln oder selbst wirtelförmigen Drusen beisammen, theilweise von den Hüllen der Blutkörperchen und den mehr oder weniger unveränderten Blutzellen bedeckt.

An den Rändern der Deckblättchen hin, wo die Verdunstung schneller von Statten ging, entstanden dieselben dichten Hecken nadelförmiger, haarfeiner Krystalle, wie ich sie beim Fischblute beschrieben habe. Unmittelbar an diese Hecken nach innen zu gränzte in der Regel ein Flüssigkeitsstreifen, der mit den schönsten reichsten Netzen mehr ausgebildeter Krystalle mit scharfen bestimmten Enden bedeckt war; an einzelnen Stellen trockneten in den kleinen zwischen den sich kreuzenden Stäbchen bleibenden Lakunen unveränderte Blutkörperchen als runde gelbe Scheiben auf. Merkwürdig war es, dass die beiden genannten Krystalllagen, die Hecken dicht an den Rändern, und die Netze mehr nach innen, meist ganz verschiedene, grell von einander abstechende Farben zeigten; erstere waren gewöhnlich intensiv feuerroth, letztere purpurroth oder zuweilen schön violett gefärbt. Wahrscheinlich rührte dieses Farbenspiel von dem Zutritt der Luft zu den dem Rande zunächst liegenden Krystallen her, in welcher Weise dieselbe aber einwirkt, mag ich noch nicht erklären. Die Reactionen, soweit ich sie mit diesen Krystallen vornehmen konnte, gaben denselben Erfolg, welchen ich bei den Fischblutkrystallen beobachtete und welcher mich, im Verein mit ihrer Entstehungsweise, zu der Erkenntniss ihrer Constitution führte.

Ich habe zweitens vielfache Versuche mit dem Blute der *Schweine* angestellt, und mich zu wiederholten Malen überzeugt, dass dasselbe ebenfalls krystallisirt; es bildeten sich auf Behandlung mit Wasser bei der Verdunstung oft ziemlich dichte

Netze von Krystallstäbchen; dieselben waren eben so blass, klein und undeutlich contourirt, meist unregelmässig, wie zerbrochen, dass ich über ihre Form nichts Näheres vor der Hand mittheilen kann. Grössere und vollkommnere Bildungen zu erzielen ist mir bis jetzt noch nicht geglückt. Vorstehende Beobachtungen lassen mich auf das Bestimmteste hoffen, dass auch meine weiteren Versuche mit dem Blute anderer Thiere zu günstigen Resultaten führen werden, dass es wahrscheinlich auch noch gelingen wird, das normale menschliche Blut aus den grösseren Gefässen eben so zur Krystallisation zu bringen, wie es mir mit dem menschlichen Milzvenenblut bereits gelungen ist.

---

## XXV.

# Ueber die Schwefelung des Caoutchouk's und über einige Eigenschaften des Schwefels.

Von

***Payen.***

*(Compt. rend. tom. XXXIV, No. 13. 453.)*

*(Auszug.)*

Man schreibt allgemein Hancock, einem englischen Fabrikanten, die 1843 gemachte Entdeckung der Vulkanisation des Caoutchouk's zu, wodurch dieser mittelst einer eigenthümlichen Schwefelung so merkwürdige Eigenschaften erhält.

Seit dieser Zeit hat die Anwendung dieses Stoffes ausserordentliche Wichtigkeit erlangt und neue Industriezweige hervorgerufen, da die Veränderungen, welche der Rohstoff durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur erleidet, bei dem vulkanisirten Produkt nicht vorkommen.

Es bewahrt seine Geschmeidigkeit und seine Elasticität unter 0 Grad; es wird über 35 und 40° C. nicht weicher und anhaftender, man kann sogar seine Temperatur bis über 100° steigern, ohne dass es seine zu gewissen Zwecken, z. B. zur Durchleitung

von Wasserdampf und einer mechanischen Kraft mit Hülfe biegsamer Röhren, nützliche Dehnbarkeit verliert. Es sind sorgfältig die Hauptbedingungen zum Erfolge dieser Fabrikation bestimmt und mehrere Methoden zur Schwefelung erdacht worden; aber man wusste nicht, worin die chemische Reaction bestehe, man hatte keine bestimmte Idee von dem, was man mit Entschwefelung bezeichnete; endlich konnte man gewisse Veränderungen, besonders die Starrheit und die Zerbrechlichkeit mehrerer Gegenstände, oft schon nach einem kurzen Gebrauch, nicht begreifen.

Die hier mitzutheilenden Untersuchungen werden diese Punkte der angewandten Wissenschaft aufklären.

Ich werde zuerst das beschreiben, was bei einem der ersten Verfahren der Vulkanisation, das noch von mehreren Fabrikanten angewandt wird, vorgeht; es wird mir dann leichter sein, die Wirkungen der anderen Verfahren anzugeben.

Wenn man zwei oder drei Stunden eine Caoutchoukplatte von 2 oder 3 Millimeter Dicke in bei 112 bis 116° geschmolzenen Schwefel eintaucht, so durchdringt die Flüssigkeit eben so wie der Alkohol und das Wasser,*) nur noch schneller, die Poren und das Gewicht der Platte nimmt um 10 bis 15 p. C. zu.

Uebrigens erfolgt, wie man bereits erkannt hat, keine bemerkenswerthe Veränderung in den Eigenschaften der organischen Substanz. Man kann sie formen und auf ihren frischen Schnitten vereinigen, wie im normalen Zustande. Die Auflösungsmittel lösen sie mit derselben Kraft auf.

Stets wird ihre Porosität geringer sein. Wenn man dann in irgend einem an sich unwirksamen Mittel die Temperatur bis auf 135, 150 oder 160° erhöht, so ist die Umwandlung in einigen Minuten beendet. Man würde den Zweck vereiteln, wenn man die Einwirkung der Temperatur verlängerte: das Produkt würde allmählich weniger geschmeidig, weniger elastisch und bald hart und zerbrechlich werden.

Diese letztere Veränderung würde sich noch deutlicher zeigen, wenn das Caoutchouk bei derselben Temperatur (bei 135 — 160°) im geschmolzenen Schwefel gelassen würde. Die Menge, welche vom letzteren absorbirt wird, steigt allmählich, bis sie

*) S. d. J. Bd. LV, p. 273.

endlich z. B. in 24 Stunden fast das gleiche Gewicht der organischen Substanz, oder 48 p. C. der beständigen Verbindung beträgt.

Von Anfang bis zu Ende der Einwirkung des Schwefels bei dieser Temperatur findet eine geringe Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt.*) Der flüssige Schwefel selbst absorbirt bei 150° fast sein gleiches Volumen dieses Gases. Eine merkwürdige Erscheinung zeigt sich dabei: sobald der Schwefel durch Erniedrigung der Temperatur krystallisirt, setzt jedes krystallinische Theilchen eine Gasblase in Freiheit. Diese entweicht theils, theils hebt sie bei der Berührung die Krystalle und bleibt dazwischen gelagert, so dass sich die ganze Masse allmählich aufbläht und um 15 bis 20 p. C. ihr ursprüngliches Volumen vergrössert, anstatt sich zu vermindern, wie diess bei einer normalen Krystallisation des reinen Schwefels geschieht.

Anstatt den flüssigen Schwefel in das Caoutchouk bei einer seinem Schmelzpunkt nahen Temperatur eindringen zu lassen, kann man ihn mit Hülfe einer Reibevorrichtung mit 12 oder 20 p. C. fein gepulvertem Schwefel verbinden. Die Eigenschaften der organischen Substanz werden nicht verändert; er kann wie der natürliche geformt und vereinigt werden.

Wenn dann die Temperatur bis zu dem zur Vulkanisation nöthigen Grade erhöht wird, so findet diese wie im ersten Falle statt. Die richtige Grenze würde unter den nämlichen Umständen überschritten werden und die erwähnten Veränderungen zeigen.

### *Zusammensetzung und Eigenschaften des durch obige Mittel vulkanisirten Caoutchouk's.*

Wenn die richtige Grenze nicht überschritten worden ist, so enthält die organische Substanz den Schwefel in zwei verschiedenen Zuständen. 1 bis 2 p. C. werden in inniger Ver-

*) Zu gleicher Zeit wird eine aequivalente Menge organischen Stoffes abgeschieden, welcher mehr Kohlenstoff enthält, als das Caoutchouk, und das in der Wärme durch eine Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron, welche die mit dem Schwefel verbundene Masse des Caoutchouk nicht bemerklich angreifen, ausgezogen werden kann.

bindung zurückgehalten.*) Der Ueberrest findet sich einfach in den Poren eingelagert.

Der überschüssige, nicht gebundene Schwefel wird durch die mechanische Einwirkung, durch das abwechselnde Ausdehnen, welches die Poren zusammenzieht, und durch das Zusammenziehen, welches sie öffnet, allmählich entfernt. Diese Wirkung dauert mehrere Monate fort.

Mehrere chemische Agentien bewirken schneller und vollständiger die Entfernung des zwischengelagerten Schwefels, besonders die heissen Lösungen von Kali und Natron (auch kalte Lösungen, wenn sie während eines Monats mehrere Male erneuert werden), Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Benzol und wasserfreier Aether.

Diese Flüssigkeiten schwellen die organische Substanz so auf, dass sie bald ihr acht- bis neunfaches Volumen einnimmt.

Der Aether entfernt den Schwefel auf eigenthümliche Weise: es löst sich zuerst eine geringe Menge, welche dann nach aussen geführt wird, wo sie sich in Krystallen abscheidet; andere Theilchen werden in der Folge im Innern gelöst; sie folgen demselben Wege und vergrössern die Krystalle, welche bald ziemlich gross werden und die octaedrische Form annehmen.

Weder Terpenthinöl noch Benzol führen die aus der aufgeschwollenen Masse gelösten krystallinischen Schwefeltheilchen nach aussen.

Diese Eigenthümlichkeit schien mir von der kräftigeren und ich glaube noch nicht beobachteten Auflösungskraft des Terpenthinöls und Benzols herzurühren. Um die Thatsache festzustellen, sättigte ich beide Flüssigkeiten bei 75° im Wasserbade mit Schwefelblumen. Die Auflösungen färbten sich gelb. Unmittelbar nachher filtrirt, schieden sie beim Erkalten Krystalle ab.

---

*) In dieser Verbindung sind die Verhältnisse zwischen den Elementen der organischen Substanz, welche durch die Formel $C_8H_7$ ausgedrückt wird, nicht verändert, wie wir uns, Poinsot und ich, durch verschiedene Analysen überzeugt haben, die wir sowohl mit natürlichem Caoutchouk als auch mit einem seiner beiden ungleich löslichen Theile so wie mit den Verbindungen angestellt haben, welche von 0,015 bis zu 0,485 Schwefel enthielten.

| | Im Terpenthinöl. | Im Benzol. | |
|---|---|---|---|
| Die heissen Auflösungen enthielten | 0,0587 | 0,0733 | Schwefel. |
| Sie hielten nach d. Erkalten zurück | 0,0135 | 0,0173 | Schwefel. |

Diese Krystalle waren übrigens nicht gleich. Terpenthinöl setzte bei langsamem Erkalten, eben so wie durch's Verdampfen bei 25°, den Schwefel in kleinen Octaedern ab, eine schnelle Abkühlung bewirkte eine Ausscheidung nadelförmiger Prismen. Die aus dem Benzol erhaltenen Krystalle waren prismatisch. Diese letzte Krystallisation ist in einer Glasröhre gut zu beobachten; man sieht eine Menge rechtwinkliger, durchscheinender Blätter sich bilden, welche in der Flüssigkeit schnell auf und nieder steigen, und sich allmählich am Boden des Gefässes als Platten zusammenhäufen, welche sich nach und nach verlängern. Beim Erkalten auf 15 oder 16 Grad zeigt sich beim Verdampfen eine neue Krystallisation; es bilden sich durchscheinende Octaeder, welche sich an die ursprünglich gebildeten, blätterartigen, undurchsichtigen und gelblichen Prismen ansetzen.

Wenn man heiss verdampft, werden lange, seidenartige Platten erhalten.

Ein Tropfen der Lösung in Benzol scheidet kalt unter's Mikroskop gebracht beim Verdampfen durchsichtige Oktaeder aus.

| | | |
|---|---|---|
| 100 | Schwefelkohlenstoff lösen heiss | 73,46 Schwefel. |
| 100 | „ „ kalt oder b. 16° | 38,70 |
| 100 | Aether lösen heiss | 0,54 |
| 100 | „ „ kalt | 0,188 |

Beim Erkalten krystallisirt der Schwefel im Schwefelkohlenstoff in grossen Oktaedern; im Aether in kleinen Oktaedern und einigen Prismen.

Wird der Aether und Schwefelkohlenstoff lange Zeit mit dem vulkanisirten Caoutchouk in Berührung gelassen, so halten sie 4 — 5 p. C. Caoutchouk in Lösung zurück, welches man durch wiederholtes Verdampfen und Wiederaufnehmen in Aether, der den freien Schwefel entfernt, und in wasserfreiem Alkohol, der 1 bis 1,50 p. C. Fett entzieht, isoliren kann.

Das so ausgezogene Caoutchouk kann in zwei Theile geschieden werden; der eine durch Benzol gelöste und durch Verdampfen wieder abgeschiedene, ist sehr dehnbar, der andere, nicht gelöste, ist zähe, weniger dehnbar. Diese beiden Theile

kommen aus dem Innern der Platten, wo die Verbindung weniger innig ist und weniger überschüssigen Schwefel hat, als an der Oberfläche.

Der Mangel an Homogenität in der Verbindung des Schwefels mit der organischen Substanz ist bemerkbarer bei zwei andern Methoden der Vulkanisation, welche ich später beschreiben werde.

Das Caoutchouk besteht nach seiner Vulkanisation aus zwei mit verschiedener Cohäsion und Löslichkeit begabten Theilen. Man erkennt diess, wenn ein Streifen zwei Monate lang in ein Gemisch von 10 Schwefelkohlenstoff und 1 wasserfreien Alkohol getaucht wird. Der gelöste Theil besteht aus dem zwischengelagerten Schwefel, welcher nach dem Trocknen durch Aetznatronlösung entfernt wird; es bleibt dann die weniger dichte, wenig Widerstand leistende, gelbliche, durchsichtige Substanz zurück. Der nicht gelöste Theil bleibt in der Gestalt zäher, brauner und weniger durchsichtiger Streifen zurück. Durch den Versuch erhielt ich mit Ausnahme der Fettsubstanz folgende Verhältnisse:

| | |
|---|---|
| Unlöslicher zäher Theil | 65 |
| Löslicher weicher Theil | 25 |
| Ueberschüssiger Schwefel | 10 |
| | 100 |

Wenn man vulkanisirte Gegenstände auf Metalle, besonders Silber, Gold, Kupfer, Blei, Eisen bringt, so wirken sie durch ihren zwischengelagerten Schwefel; sie schwefeln mehr oder weniger schnell die metallischen, mit ihnen in Berührung gesetzten Oberflächen. Unter diesen Gegenständen verlieren die Scheiben, welche sich zwischen den Röhren befinden, die den Wasserdampf bei 4 bis 5 Atmosphären Druck durchzulassen haben und demnach 145—152° ausgesetzt sind, bald ihre Elasticität, werden hart und zerbrechlich, weil das Caoutchouk sich mit dem in seinen Poren enthaltenen Schwefel chemisch verbindet. Diese Unannehmlichkeiten werden grossentheils durch die Entschwefelung mittelst ätzender alkalischer Lösungen oder bei Anwendung eines neuen Verfahrens der Vulkanisation vermieden, welches ich später beschreiben werde.

Vergleichende Versuche zwischen 1. normalem, 2. vulkanisirtem, 3. entschwefeltem Caoutchouk zeigten, dass während

zweimonatlicher Eintauchung unter gleichen Umständen 0,200 bis 0,260 Wasser vom ersten, 0,042 Wasser vom zweiten und 0,064 vom dritten absorbirt wurden.

Ballons von 2 Millimeter Dicke verloren mit Wasser gefüllt und einem Druck unterworfen, der ihren Durchmesser verdoppelte, durch beständiges Verdunsten in 24 Stunden für den Quadrat-Meter: normales Caoutchouk 23 Grammen, und der vulkanisirte Ballon 4 Grammen.

Aehnliche mit Luft gefüllte Ballons verloren unter dem nämlichen Druck in 8 Tagen nichts bemerkliches.

Der bemerkliche Wasserverlust durch eine dünne Caoutchoukplatte lässt sich dadurch erklären, dass die Flüssigkeit durch die Capillarität in die Poren dringt, und, an die äussere Oberfläche gelangt, verdampft.

Luft und Gase überhaupt können natürlich keine ähnliche Wirkungen hervorbringen.

Das Verfahren der Vulkanisation auf kaltem Wege von Parlkes besteht darin, dass Caoutchoukplatten oder Röhren in eine Mischung von 100 Schwefelkohlenstoff und 2,5 Schwefelchlorür getaucht werden. Die Flüssigkeit, welche die organische Substanz durchdringt, schwellt sie auf und setzt Schwefel ab.

Damit die oberen Theile nicht stärker vulkanisirt und zerbrechlich werden, nimmt man diese Gegenstände nach ein oder zwei Minuten heraus und taucht sie sogleich in Wasser, wie es Gérard anempfohlen hat.

Unter diesen Umständen hört das durch Wasser zersetzte Schwefelchlorür auf, auf die Oberfläche einzuwirken, während die zuerst eingedrungenen Theile ihre schwefelnde Wirkung im Innern fortsetzen. Diess ist, wie man sieht, ein sinnreiches Mittel diese Art von Vulkanisation in der Kälte zu reguliren.

Ein anderes Verfahren, welches im Interesse der Gesundheit und der Regelmässigkeit der Operation vorzuziehen ist, ist von demselben Erfinder. Die zu vulkanisirenden Stoffe werden in einem verschlossenen Gefässe drei Stunden hindurch in eine Lösung von Kaliumpolysulphür von 25° Beaumé und bei 140° getaucht und mit einer alkalischen Auflösung, dann mit reinem Wasser gewaschen. Man verbindet so das Caoutchouk in pas-

sender Menge mit Schwefel, ohne einen Ueberschuss in seinen Poren zu lassen; auf diese Weise wird die ungleiche Schwefelung der organischen Substanz vermieden.

---

# XXVI.
# Ueber eine neue aus dem Piperin abgeleitete Base.

Von

*Aug. Cahours.*

*(Compt. rend. tom. XXXIV, No. 13. 481.)*

Rochleder und Wertheim*) erhielten bei der Destillation des Piperins mit Natronkalk eine ölartige, flüchtige Base, welche alle Eigenschaften des Picolins besitzt. Da ich ein vergleichendes Studium dieser Base und des mit ihr isomeren Anilins unternehmen wollte, destillirte ich nach der Angabe obiger Chemiker einen Theil ganz reines Piperin mit $2^1/_2$ bis 3 Theilen Kalikalk. Das in einer abgekühlten Vorlage aufgefangene Destillationsproduct bestand aus einer wässrigen Flüssigkeit zweier flüchtiger, verschiedener Basen und einer Spur eines neutralen Körpers, welcher einen angenehmen aromatischen Geruch, ähnlich dem der Derivate der Benzoylreihe, besass. Wird die Flüssigkeit mit Stücken von Aetzkali behandelt, so scheidet sich ein leichter, ölartiger Körper ab, welcher in allen Verhältnissen in Wasser löslich ist und sich, der Destillation unterworfen, zwischen 105 und 108° vollkommen verflüchtigt; gegen das Ende steigt die Temperatur schnell bis 210° und sie bleibt deutlich constant. Das flüchtige Product, welches mehr als $^9/_{10}$ des rohen Products beträgt, destillirt, nochmals rectificirt, bei 100° über. Es ist eine farblose, stark ammoniakalische und gleichzeitig pfefferartig riechende Flüssigkeit, welche das rothe Lakmuspapier stark bläut, einen ätzenden Geschmack besitzt und die stärksten Säuren sättigt. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser

---

*) S. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXX.

und ertheilt diesem sehr deutliche alkalische Eigenschaften. Diese Auflösung verhält sich gegen Salzlösungen ähnlich wie das Ammoniak, nur scheint sie die Oxyde des Kupfers und des Zinks nicht zu lösen. Diese Base bildet mit der Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure u. s. w. vollkommen krystallisirbare Verbindungen. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Goldchlorid ein aus goldgelben Nadeln gebildetes krystallinisches Pulver und mit Platinchlorid eine Verbindung, welche in langen orangefarbenen Nadeln krystallisirt, die bei langsamer Krystallisation mehr als einen Zoll erreichen können.

Mehrere sehr übereinstimmende Analysen dieses Stoffes gaben mir die Zahlen, welche zur Formel $C_{10}H_{11}N$ führen, welche sowohl durch die Analyse seiner Salze und einiger Derivate als auch durch seine Dampfdichte controlirt wurde, nach welcher die obige Formel 4 Volumen darstellt.

Wenn wir uns auf die schönen Untersuchungen Hoffmann's basiren und versuchen, die Ableitung dieses Productes aufzufinden, so gelangt man zu der Annahme, dass es zu der Reihe des Amylen's $C_{10}H_{10}$ gehört, und ein Ammoniak ist, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch $C_{10}H_9$ ersetzt ist. Ich versuchte demnach die vorhergehende Verbindung zu erzeugen, indem ich in einer verschlossenen Röhre auf alkoholisches Ammoniak Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ einwirken liess, von welchem ich hoffte, dass es sich eben so wie Bromwasserstoffäther verhalten würde. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich, ohne dass etwas Eigenthümliches erzeugt wird. Wenn die Mischung mehrere Tage bei 100° erhalten wird, so bildet sich ein Absatz von Bromwasserstoff-Ammoniak, welcher sich allmählich vermehrt. Als sich nach einigen Tagen die Menge dieses Salzes nicht mehr zu vermehren schien, zerbrach ich die Röhre und löste den Rückstand in Wasser. Es schied sich dann eine ölartige, schwere, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit ab, welche nichts anderes als das Product $C_{10}H_9Br$ ist, eine Verbindung, welche sich sofort bildet, wenn auf $C_{10}H_{10}Br_2$ eine alkoholische Kalilösung einwirkt.

Die stark ammoniakalische Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, welcher nur eine sehr geringe Menge eines krystallisirbaren

Körpers löste, aus dem Kali eine ölartige, stark ammoniakalische Substanz abschied; aber, obwohl ich 75 Grm. Bromamylen angewandt hatte, erhielt ich nicht genug von dem Produkt, um eine Analyse machen zu können.

Als ich das Bromamylen durch die Verbindung $C_{10}H_9Br$ ersetzte, war ich nicht glücklicher; diese Verbindung wirkt selbst nach 15tägiger Berührung bei 100° nicht auf alkoholische Ammoniakflüssigkeit.

Bromürtes Aethylen, Propylen und Butylen verhielten sich gegen ammoniakalische Alkohollösung genau eben so wie das Bromamylen. Die Verbindungen $C_5H_3Br$, $C_6H_5Br$, $C_8H_7Br$, $C_{10}H_9Br$ verhalten sich demnach im Bildungsmomente, das heisst unter den günstigsten Bedingungen, nicht auf die Weise, wie Bromwasserstoffäther und seine Analogen. Die neue aus dem Piperin erhaltene Base, welche ich *Piperidin* nennen werde, erhitzt sich, wenn sie mit Jodwasserstoffäther in Berührung gebracht wird, so sehr, dass ein Theil der Substanz aus dem Gefäss geschleudert wird, wenn man nicht die Mischung mit kleinen Mengen und unter Abkühlung macht. Wird diese Mischung im Wasserbade in verschlossenen Röhren erhitzt, so verwandelt sie sich in eine Masse schöner weisser Krystalle, welche durch Kali zersetzt ein Oel abscheiden, dessen Geruch ähnlich dem des Piperidins, aber weniger ammoniakalisch ist. Dieses Product kocht bei 128° und hat eine Zusammensetzung, welche durch die Formel

$$C_{14}H_{15}N = \frac{C_{10}H_{10}N}{(C_4\ H_5)}$$

ausgedrückt werden kann, die die Analyse seiner Salze und die Dichte seines Dampfes bestätigen.

Das Piperidin hat demnach in Gegenwart von Jodwasserstoffäther 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent der Verbindung $C_4H_5$ ausgetauscht, es ist demnach *Aethylpiperidin*.

Die Jodüre des Methyls und Amyls verhalten sich auf nämliche Weise und geben Aethylpiperidin

$$C_{12}H_{13}N = \frac{C_{10}H_{10}N}{(C_2H_3)} \text{ kocht b. } 117^0$$

und Amylpiperidin

$$C_{20}H_{21}N = \frac{C_{10}H_{10}N}{(C_{10}H_{11})} \text{ kocht b. } 186^0.$$

Das Aethylpiperidin von Neuem mit Jodwasserstoffäther gemischt, erhitzt sich kaum; wird die Mischung einige Tage bei 100° erhalten, so giebt sie eine krystallisirte harte Substanz, welche sich in Alkohol löst und nach dem Verdampfen in schönen Krystallen ausscheidet.

Heiss mit Aetzkali behandelt oder der Destillation unterworfen, zersetzt sich die Verbindung in Jodwasserstoffäther und in Aethylpiperidin. Sie correspondirt demnach mit dem Tetramethylammoniumjodür und dem Tetraethylammoniumjodür. Das Amyljodür giebt ähnliche Resultate.

Aus den vorhergehenden Resultaten folgt, dass das Piperidin eine Imidbase ist, das heisst durch Substitution von zwei Aequivalenten Wasserstoff durch zwei Kohlenwasserstoffe entsteht. Man kann demnach die Formel des Piperidins auf folgende Weise schreiben:

$$N \begin{cases} H \\ CxHy \\ C_{10-x}H_{10-y} \end{cases}$$

Die angestellten Versuche haben mir bis jetzt nicht gestattet, die Werthe von x und y zu bestimmen. Ich bin geneigt zu glauben, dass die Constitution dieser Base durch die Formel

$$N \begin{cases} H \\ C_4H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

ausgedrückt wird, indem der Wasserstoff zum Theil durch Aethyl, zum Theil durch Allyl ersetzt ist.

Das Piperidin erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Schwefelkohlenstoff beträchtlich; es entwickelt sich kein Gas; das Product, welches aus einer alkoholischen Lösung in schiefen symmetrischen Prismen, die zuweilen eine beträchtliche Grösse erlangen können, krystallisirt, entsteht aus der einfachen Vereinigung des Piperidins mit dem Schwefelkohlenstoff. Das Piperidin giebt beim Behandeln mit Chlorbenzoyl und Chlorcumyl schöne krystallisirte Verbindungen, welche dem Benzamid und dem Cuminamid analog sind.

Wird das schwefelsaure Piperidin mit cyansaurem Kali gekocht, so bildet sich Piperidinharnstoff.

Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn in Piperidin

feuchtes Chlorcyan geleitet wird; es bildet sich gleichzeitig chlorwasserstoffsaures Piperidin.

Gut getrocknetes Chlorcyan giebt chlorwasserstoffsaures Piperidin und ein flüssiges Product, welches dem Cyanamid analog ist; dieses letztere verwandelt sich bei Gegenwart von Wasser in Piperidinharnstoff. Es giebt das Piperidin bei der Behandlung mit Chlor und Brom oelartige Producte, welche nicht mehr basische Eigenschaften besitzen.

---

*Nachschrift.*

Thomas Anderson theilte in Bezug auf Vorstehendes der Pariser Akademie mit (*Compt. rend. XXXIV, No. 15, 564*), dass er ihr bereits im Jahre 1850 eine Abhandlung über „die Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Basen" überreicht habe, in welcher er zeigte, dass alle diese Basen bei der Behandlung mit Salpetersäure eine flüchtige Base geben, und dass mehrere der so erhaltenen Producte den Reihen der mit dem Ammoniak homologen Basen angehören. Er hatte die Producte des Morphins, des Codeins, des Strychnins und des Piperins besonders erwähnt; die Zusammensetzung der aus dem Piperin erhaltenen Base habe er allerdings, trotzdem dass er ihr Platinsalz analysirt hatte, nicht angegeben, weil noch einige Zweifel hinsichtlich der Genauigkeit der Formel $C_{10}H_{11}N$, welche die Resultate anzeigten, übrig geblieben waren. Er habe gezaudert, sie anzunehmen, weil alle anderen Basen, welche er erhalten hatte, der Amylreihe angehörten, und habe geglaubt, dass diess vielleicht nichts anderes als Amylamin sei. Später sei er von diesem Zweifel zurückgekommen und habe im August 1850 in der brittischen Gesellschaft die Darstellungsweise dieser Base mit der Formel $C_{10}H_{11}N$ mitgetheilt. Es sei demnach gewiss, dass die von Cahours dargestellte Base von ihm bereits, wiewohl auf andere Weise erhalten worden sei. Auch habe er bereits die Vermuthung mitgetheilt, dass das Picolin Wertheim's sich von dem von ihm erhaltenen Producte nicht unterscheide.

---

# XXVII.
# Ueber die Zersetzung der citronensauren Kalkerde in Berührung mit faulendem Käsestoff.

Von
***Henry How.***

*(Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, 1.)*

Etwas krystallisirte käufliche Citronensäure wurde mit einem Ueberschuss von Kalk und ein wenig Wasser zu einem dünnen Teig gerieben. Als das Aufbrausen aufgehört hatte, wurde ungefähr $^1/_4$ vom Betrag der Säure an trocknem Quarkkäse zugemischt und das Ganze in eine Gasentbindungsflasche gebracht, die das Zehnfache des Gemisches an Wasser enthielt. Die Temperatur schwankte zwischen 26° und 38° C. In drei Tagen fing das Gemenge an zu stinken, in ungefähr 10 Tagen war die Gährung scheinbar auf ihrer Höhe. Die zu dieser Zeit entwichenen Gase waren Kohlensäure und Wasserstoff und zwar im Verhältniss von 2 : 1; später nahm die Menge der Gase ab und ihre gegenseitigen Verhältnisse änderten sich, indem das Wasserstoffgas so vorwaltete, dass in den letzten Mengen der aufgesammelten Gase dasselbe $^3/_4$ betrug. Am zwei und zwanzigsten Tage ward der Process unterbrochen, in der Flüssigkeit war viel Kalk gelöst, auf dem Boden der Flasche befand sich eine schleimige Substanz, die den unzersetzten Quarkkäse und den Ueberschuss des Kalkes enthielt. Bernsteinsäure war nicht vorhanden.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron gefällt und das Filtrat davon gab nach starker Concentration eine fast feste Masse ohne Zeichen von Krystallisation. Mit Wasser verdünnt und durch Schwefelsäure zersetzt, erhielt man ein Destillat von stark saurer Reaction und den Geruch einer fettigen Säure. Die erste Portion davon war opalisirend, wahrscheinlich durch etwas Fermentoleum; das übrige klar und gleichartig.

Das aus der ersten Portion dargestellte Silbersalz färbte sich beim Auflösen in siedendem Wasser dunkel und gab ein wenig

schwarzen Rückstand. Das Filtrat aber, obwohl nicht ganz farblos, lieferte runde Körner, die dem Einflusse des Lichts Tage lang wiederstanden und im Vacuo getrocknet in 100 Th. im Mittel aus 2 Analysen

| | | entsprechend | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 16,63 | $C_5$ | 17,23 |
| Wasserstoff | 2,51 | $H_4$ | 2,29 |
| Sauerstoff | — | $O_4$ | 18,39 |
| Silber | 62,10 | Ag | 62,09 |

lieferten. Eine neue Darstellung von Silbersalz aus dem Bleisalz gab ein ähnliches Resultat.

Die Formel der Säure muss aber wahrscheinlich verdoppelt werden, um im Zusammenhange mit der Citronensäure zu stehen. Man bekommt alsdann $C_{10}H_8O_6 + 2\dot{A}g$ für das Silbersalz und diess entspricht den beiden Salzen

$$\dot{A}gC_4H_4O_4$$
$$\dot{A}gC_6H_6O_4$$

d. h. essigsaurem und propionsaurem Silberoxyd. Diese Verbindung ist der Nöllner'schen Pseudoessigsäure ähnlich und wahrscheinlich giebt es noch mehr solcher gepaarten Säuren, wozu auch die Lerch'sche Vaccinsäure gehört. Bis jetzt wären demnach erst drei, nämlich

die Essig-Propionsäure $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4O_4 + C_6H_6O_4$
„ Butter-Essigsäure $C_{12}H_{12}O_8 = C_4H_4O_4 + C_8H_8O_8$ (Nöllner.)
„ Butter-Capronsäure $C_{20}H_{20}O_8 = C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_4$ (Lerch).

gefunden.

Als bei einem andern Versuch die Bedingungen, unter welchen die Citronensäure in Gährung versetzt wurde, eine kleine Aenderung erfuhren, erhielt man im Destillat nichts als Essigsäure. Namentlich scheint die vergleichsweise hohe Temperatur die alleinige Bildung der Essigsäure veranlasst zu haben. Möglich, dass bei niedriger Temperatur sich entweder Propionsäure oder Essig-Propionsäure allein bildet.

Die beiden andern Portionen des Destillats (s. oben) wurden ebenfalls zur Darstellung eines Silbersalzes verarbeitet, lieferten aber nichts als essigsaures Silberoxyd und es folgt daraus, dass in einem Gemisch von Säuren dieser Reihe die flüchtigste nicht unveränderlich zuerst übergeht.

Die Bildung der Zersetzungsproducte aus der Citronensäure erklärt sich folgendermaassen: $2C_{12}H_5O_{11} + 10\dot{H} = 2C_4H_4O_4 + C_6H_6O_4 + 10\ddot{C} + 6H$; aus 2 Atomen wasserfreier Citronensäure bilden sich 2 Atome Essigsäure, 1 Atom Propionsäure, 10 Kohlensäure, 6 Wasserstoff.

---

# XXVIII.

## Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen.

Pohl (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften m. n. Classe VI. Bd.) theilt eine neue Methode zur Bestimmung von Schmelzpunkten mit.

Jedermann, der sich mit Bestimmungen von Schmelzpunkten beschäftigt, weiss, wie schwer es hält, nur einigermaassen sichere Resultate zu erlangen. Abgesehen von der Unsicherheit, welche durch die Natur der Thermometer bedingt wird, liegt eine andere Fehlerquelle darin, dass bei dem gewöhnlichen Verfahren die Kugel des Thermometers mit der zu prüfenden Masse umgeben ist, welche sich in einem kleinen Tiegel befindet und dann erhitzt wird. Dabei tritt jedoch oft der Fall ein, dass die unteren Partieen im Tiegel geschmolzen, die obern Theile der Substanz aber noch ganz fest sind, so dass wenn man wartet bis die Masse gänzlich in Fluss kömmt, die Temperatur des Schmelzpunktes wegen der schlechten Leitungsfähigkeit der zu untersuchenden Substanz um mehr als 20, ja bis 50° C. zu hoch angegeben wird. Liest man aber das Thermometer in dem Zeitpunkte ab, wo die aufmerksame Beobachtung zeigt, dass die unteren Schichten bereits geschmolzen sind, so verfällt man aus leicht begreiflichen Gründen in den entgegengesetzten Fehler. Freilich begnügt man sich nicht mit einer Einzelbestimmung, sondern stellt eine ganze Versuchsreihe an, allein gerade dadurch erhält man eine solche Menge von bedeutend differirenden Daten, dass es am Ende schwer wird zu ermitteln, welche Temperaturangabe dem richtigen Schmelzpunkte am nächsten liegt. Eine Art von Controle liefert die Bestim-

mung des Erstarrungspunktes der geschmolzenen Substanz; diese Bestimmung ist jedoch nicht immer ausführbar, denn manche Körper erstarren nur sehr langsam und bleiben lange Zeit breiartig, andere hingegen haben einen Erstarrungspunkt, der niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt, oder erwärmen sich plötzlich wieder von selbst in Folge der eintretenden Krystallisation. Es bleibt daher, wie man sieht, die gewöhnlich befolgte Art der Schmelzpunktbestimmung immer ein missliches Experiment. Es wurden zwar in neuerer Zeit mehrere Methoden angegeben, um genauere Schmelzpunktbestimmungen zu erzielen, dieselben sind aber grossentheils von nur beschränkter Anwendbarkeit geblieben, wie diess z. B. mit den von Reddtenbacher*), Bunsen**) und Heintz***) bei fetten Körpern gebrauchten der Fall ist.

Ich fand im Jahre 1847 ein Verfahren, das fast allgemein anwendbar wird, wenn sich der zu schmelzende Körper nicht zu rasch an der atmosphärischen Luft oxydirt, ja welches passend abgeändert, selbst für solche Substanzen noch anwendbar bleibt. Der von mir eingeschlagene Weg besteht in Folgendem.

Die Kugel des Quecksilberthermometers wird mit der Substanz überkleidet, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll. Diess geschieht bei Salzen und in Wasser löslichen Substanzen durch Eintauchen der Kugel in eine concentrirte Lösung derselben, bei unlöslichen Verbindungen hingegen, Metallen und Legirungen durch Eintauchen in die geschmolzene Masse, welche nur ganz wenig zu betragen hat. Auf diese Weise bleibt eine dünne Schicht der zu prüfenden Substanz an der Thermometerkugel haften, welche in den meisten Fällen mit vorstehenden scharfen Kanten und Ecken versehen ist. An dieser dünnen Schicht wird nun der Schmelzpunkt beobachtet, die vorspringenden Ecken geben nämlich, mit der Loupe betrachtet, mit grosser Schärfe den Moment zu erkennen, in welchem das Schmelzen beginnt. Wollte man aber das so vorgerichtete Thermometer unmittelbar über eine Spiritusflamme halten, so würde der

*) Liebig's Annalen. XXXV. Bd. S. 46.
**) Liebig's Annalen. XXXVII. Bd. S. 25.
***) Liebig's Annalen. LX. Bd. S. 58.

rasch steigenden Temperatur und des Luftstromes wegen, an keine genaue Beobachtung zu denken sein; eben so träte der Uebelstand ein, dass die Kugel des Thermometers stark erhitzt ist, während dessen Stiel eine verhältnissmässig geringe Temperatur besitzt, die hoch gelegenen Schmelzpunkte erhielte man um 4 bis 15° C. zu niedrig. Um hier eine Abhilfe zu treffen, schloss ich das auf Glas getheilte, cylindrische Thermometer mittelst eines Korkes in eine weite Röhre von hartem Glase ein, welche am unteren Ende zugeschmolzen ist. Diese Röhre hat einen solchen Durchmesser, dass das bloss am oberen Ende mittelst des Korkes eingeklemmte Thermometer nach allen Seiten von der Röhrenwand 4 bis 6 Millimeter absteht, eben so ist die Thermometerkugel wenigstens 6 Millimeter vom Boden des Glasrohres entfernt. Der das Thermometer tragende Kork hat einen ziemlich grossen Ausschnitt, so dass die atmosphärische Luft ungehindert in das Glasrohr ein- und austreten kann. Unter dieses in einem Träger passend befestigte Rohr stellt man die Spirituslampe, und hat so die Regelung der Temperatur, je nach der Grösse der Flamme und ihrer Entfernung von dem unteren Ende des Apparates, vollkommen in seiner Macht. Man ist so im Stande, das Steigen der Quecksilbersäule genau beobachten zu können, sieht mittelst der Loupe den Schmelzpunkt scharf eintreten, und hat noch den Vortheil, dass durch den aufsteigenden warmen Luftstrom in der Glasröhre das ganze Thermometer heiss erhalten wird, abgesehen von der Möglichkeit, mit sehr kleinen Mengen einer Substanz zu arbeiten, während beim gewöhnlichen Verfahren Mengen hiervon in Anspruch genommen werden, welche nicht immer zu Gebote stehen. Will man sich nicht mit Einer Schmelzpunktbestimmung begnügen, so ist nur unmittelbar nach erfolgtem Schmelzen der Substanz die Wärmequelle zu entfernen, so bleibt dann in den meisten Fällen noch immer genug davon zur zwei- bis dreimaligen Wiederholung des Versuches an der Thermometerkugel haften.

Sind die Substanzen, deren Schmelzpunkte ermittelt werden sollen, an der atmosphärischen Luft oxydirbar, so kann man die Schmelzpunktbestimmung, nach Anbringung einer kleinen Abänderung am Apparate, in einer andern indifferenten Gasart, wie Kohlensäure oder Wasserstoffgas, vornehmen und auf diese Weise ebenfalls genügende Resultate erlangen. Das Thermome-

ter wird nämlich wie früher eingeklemmt, nur muss der Kork luftdicht schliessen, und durch ihn gehen noch zwei Gasleitungsröhren, wovon die Eine mit einem Apparate zur Erzeugung von Wasserstoff oder Kohlensäure in Verbindung steht und bis an den Boden des Glasrohres reicht, die andern hingegen in eine kleine Quecksilberwanne oder blos ein Schälchen mit Quecksilber eintaucht, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgesperrt, zugleich aber auch dem im Apparate überschüssigen und durch Erwärmung ausgedehnten Gase ein Ausweg gestattet ist. Soll jetzt eine Schmelzpunktbestimmung vorgenommen werden, so passt man das Thermometer, dessen Kugel mit der zu prüfenden Substanz überzogen ist, in die Glasröhre luftdicht ein und vertreibt die atmosphärische Luft aus dem Apparate vollständig durch die andere in Anwendung kommende Gasart, was bei dem kleinen Rauminhalt des Apparates in kurzer Zeit erfolgt. Erst hiernach beginnt man die Erhitzung, weil sonst eine Oxydation der Substanz an der Thermometerkugel eintreten würde. Während der Beobachtung selbst kann fortwährend Gas in den Apparat nachströmen, der Strom desselben muss aber sehr gemässigt sein, damit er nicht ein beständiges Schwanken des Thermometers verursache.

Von den vielen Schmelzpunktbestimmungen, welche ich nach dieser Methode im Verlaufe der letzteren Jahre im Laboratorium des k. k. polytechnischen Institutes ausführte, mögen blos die folgenden hier einen Platz finden, um einen Begriff von der Uebereinstimmung der Resultate zu geben, welche bei Anwendung derselben erreichbar ist.

### *Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums $KCyS_2$.*

Die bei den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Daten sind folgende:

*Schmelzpunkte in Graden Celsius.*

| | |
|---|---|
| 161°0 | 161,2 |
| 160,7 | 161,3 |
| 162,0 | 160,9 |

Im Mittel liegt daher der Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums bei 161° 2 C., welches Resultat das beobachtete Mi-

nimum um 0°5 übersteigt, hingegen 0°8 unter dem Maximum liegt.

*Schmelzpunkt des chlorsauren Kali KO, ClO₅ und Zersetzungspunkt desselben.*

Fünf Versuche, den Schmelzpunkt des chlorsauren Kali zu bestimmen, gaben die Temperaturen:

334°20 C.
334,05 „
333,89 „
334,10 „
334,03 „

Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt also im Mittel bei 334°05 C., wofür man die runde Zahl 334°0 C. annehmen kann, welche 0°11 über dem beobachteten Minimum und 0°20 C. unter dem Maximum steht. Diese Bestimmung kann recht gut benutzt werden, um zu zeigen, welche Fehler die gewöhnliche Bestimmungsmethode der Schmelzpunkte darbietet. Es wurde nämlich in einem Platintiegel chlorsaures Kali geschmolzen, dann durch Eintauchen eines Thermometers in die ganze Masse die Temperatur des Schmelzpunktes mit aller Sorgfalt ermittelt und zu 350° C. gefunden*), welche Temperatur um volle 16° C. gegen die oben angegebene zu hoch ist. — Zur Bestimmung des Zersetzungspunktes des chlorsauren Kali durch die Wärme wurde eine kleine Menge davon, welche gerade hinreichte, in einer Eprouvette die Thermometerkugel im geschmolzenen Zustande zu bedecken, geschmolzen und dann bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, welche auf diese Weise sehr scharf wahrzunehmen war. Drei vorgenommene Versuche lieferten die Zersetzungspunkte:

351°90 C.
352,05 „
352,10 „

also im Mittel nahezu 352° C., während Prof. Schrötter in einem Platintiegel den Versuch anstellte und mit demselben Thermometer 356° C. fand.

*) Schrötter's Chemie. I. Bd. S. 325.

*Schmelzpunkt des salpetersauren Silberoxyds* $AgO, NO_5$.

Die erhaltenen Schmelzpunkte sind:

197°95 C.
198,00 „
198,02 „
198,04 „

Der Schmelzpunkt des salpetersauren Silberoxyds liegt daher im Mittel bei 198° C. und wie man sieht, stimmen die Daten der einzelnen Versuche fast vollkommen überein. Vergleichsweise wurde auch hier eine Schmelzpunktbestimmung nach der alten Methode vorgenommen, bei welcher sich erst recht die Vortheile des neuen Verfahrens zeigten. Das salpetersaure Silberoxyd ist nämlich ein höchst schlechter Wärmeleiter, so dass dasselbe von den Rändern des benutzten kleinen Porzellantiegels weg schon etwa 5 Millimeter weit abgeschmolzen war, während das in der Mitte des Tiegels befindliche Thermometer, noch mit ganz festem Salze umgeben, erst 169° C. zeigte. Es wurde daher die Masse so lange erhitzt, bis sie vollkommen geschmolzen war, um wenigstens den Erstarrungspunct zu erfahren. Das Salz begann im Erkalten bei 205° C. zu erstarren, und zwar an den Rändern des Tiegels, bis 188° C. sank das Quecksilber im Thermometer höchst langsam, von da an aber sehr rasch herab. Bei diesem Auskühlen zieht sich das salpetersaure Silberoxyd stark zusammen und nimmt ein krystallinisches Gefüge an.

Derselbe hat (ebendas. p. 595) Versuche angestellt über die Löslichkeit verschiedener Substanzen in Wasser und Alkohol. Er theilt darüber im Wesentlichen Folgendes mit.

*Bromsaures Kali* $KO, BrO_5$ *in Wasser.* Die vorhandenen mir bekannten Angaben über die Löslichkeit des bromsauren Kali in Wasser, stammen von Balard*) und Rammelsberg**). Nach Ersterem löst sich bromsaures Kali in heissem Wasser leichter als in kaltem auf, nach Letzterem braucht bei 15° C. ein Theil bromsaures Kali 15,2 Theile Wasser zur Lösung, oder

*) *Bibliothèque universelle. Août 1834.*

**) Poggendorff's Annalen. LII. Bd. S. 84.

100 Theile Wasser lösen 6,58 Theile des Salzes bei 15° C.

Meine Versuche lieferten folgende Daten:

| Temperatur. | Genommene Flüssigkeit. | Salzgehalt. |
|---|---|---|
| 17°00 C. | 55,714 Grammen | 3,070 Grammen |
| 17,10 „ | 49,235 „ | 2,712 „ |
| 17,18 „ | 51,071 „ | 2,815 „ |

Nimmt man hier eine mittlere Temperatur von 17°1 C. an, so bekömmt man für die Löslichkeit des bromsauren Kali aus obigen Zahlen folgende Resultate:

Ein Theil bromsaures Kali löst sich in 17,149 Theilen Wasser, oder: 100 Gewichtstheile Wasser lösen 5,831 Theile des Salzes bei 17°1 C.

Das angewandte bromsaure Kali war übrigens vor seiner Verwendung höchst fein gepulvert und bei 100° C. vollständig getrocknet.

*Neutrales oxalsaures Natron*, $NaO, C_2 O_3$. Bereits Bergmann*) giebt an, dass das neutrale oxalsaure Natron in Wasser sehr wenig löslich sei, und neueren Angaben zu Folge**) ist dasselbe, nach dem antimonsauren Natron, das schwerlöslichste Natronsalz.

Zu meinen Versuchen wandte ich bei 100° C. vollständig getrocknetes Salz an und erhielt nachstehende Daten:

| Temperatur. | Angewandte Flüssigkeit. | Salzgehalt. |
|---|---|---|
| 21°80 C. | 3,449 Grammen | 0,121 Grammen |
| 21,78 „ | 7,833 „ | 0,275 „ |

Ein Theil neutrales oxalsaures Natron löst sich daher bei 21°8 C. in 26,784 Theilen Wasser, oder: Hundert Theile Wasser lösen bei dieser Temperatur 3,741 Theile des Salzes.

Um nun auch die Löslichkeit dieses Salzes bei höherer Temperatur zu ermitteln, wiederholte ich die Versuche mit einer Flüssigkeit, welche bei ihrem Siedepunkte mit oxalsaurem Natron gesättiget war und bekam Folgendes:

| Angewandte Flüssigkeit. | Salzgehalt. |
|---|---|
| 9,0885 Grammen | 0,5385 Grammen |
| 8,2940 „ | 0,4834 „ |

*) Bergmann's *Opuscula*. 1. bis 3. Theil.

**) Wittstein, Etymologisch-chemisches Wörterbuch. II. Bd. S. 214.

Beim Kochpunkte der gesättigten wässerigen Lösung des neutralen oxalsauren Natrons braucht also Ein Theil Salz 16,020 Theile Wasser zur Lösung, oder: Hundert Theile Wasser lösen in diesem Falle 6,242 Theile oxalsaures Natron.

*Vierfach oxalsaures Kali*, $KO, 3HO, 4C_2O_3, 4HO$. Ueber die Löslichkeit dieses Salzes finde ich bloss die Angabe, dass es sich im Wasser weniger löse als das zweifach oxalsaure Kali *)

Da das Salz nach Berzelius erst bei 128° C. seine vier Aequivalente Krystallwasser abgiebt, so trocknete ich es vor seiner Anwendung wie die vorhergehenden Verbindungen bei 100° C. vollkommen. Die bei der Löslichkeitsbestimmung erhaltenen Resultate sind:

| Temperatur. | Genommene Flüssigkeit. | Salzgehalt. |
|---|---|---|
| 20°60 C. | 7,1985 Grammen | 0,3450 Grammen |
| 20,65 „ | 10,2410 „ | 0,4835 „ |
| 20,55 „ | 6,3545 „ | 0,2995 „ |

Bei der mittleren Temperatur von 20°60 C. braucht also Ein Theil vierfach oxalsaures Kali 10,174 Theile Wasser zur Lösung, oder: Hundert Theile Wasser von 20°6 C. lösen 4,957 Theile dieses Salzes.

*Ammoniak-Alaun*. Pelouze und Fremy**) führen an, dass der Ammoniak-Alaun gleiche Löslichkeit im Wasser wie der Kali-Alaun habe.

Zu meiner Bestimmung wurde der Ammoniak-Alaun bei 40° C. getrocknet, ich fand sodann:

| Temperatur. | Genommene Flüssigkeit. | Salzgehalt. |
|---|---|---|
| 17°48 C. | 14,8980 Grammen | 1,1978 Grammen |
| 17,50 „ | 17,5585 „ | 1,4105 „ |

Ein Theil Ammoniak-Alaun löst sich daher bei 17°5 C. in 11,444 Theilen Wasser, oder: Hundert Theile Wasser lösen bei dieser Temperatur 8,738 Theile Ammoniak-Alaun.

*Basisch-salpetersaures Bleioxyd*, $2PbO, NO_5$. Das basisch-salpetersaure Bleioxyd ist nach Berzelius***) und Pe-

*) Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. IV. Bd. S. 831.
**) Pelouze et Fremy, *Cours de chimie générale*. II. Bd. S. 210.
***) Berzelius Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. III. Bd. S. 724.

louze*) schwer in kaltem, viel mehr in kochendem Wasser löslich.

Da dasselbe nach Berzelius wasserfrei ist, so wurde es behufs der Löslichkeitsbestimmung bei 100° C. getrocknet. Zwei Versuche ergaben die Zahlen:

| Temperatur. | Angewandte Flüssigkeit. | Salzgehalt. |
|---|---|---|
| 19°20 C. | 18,635 | 3,080 |
| 19,30 „ | 13,744 | 2,239 |

Bei 19°2 C. ist also Ein Theil basisch-salpetersaures Bleioxyd in 5,145 Theilen Wasser löslich, oder: Hundert Theile Wasser von 19°2 C. lösen 19,438 Theile des basischen Salzes.

*Temperatur-Erniedrigung beim Lösen des Traubenzuckers, $C_{12}H_{14}O_{14}$, in Wasser.* So vielfach der Traubenzucker bereits Gegenstand physikalischer und chemischer Untersuchungen war, auf die Temperatur-Erniedrigung, welche beim Lösen desselben im Wasser eintritt, hat meines Wissens noch Niemand aufmerksam gemacht, obwohl selbe, wie aus Folgendem zu ersehen, ziemlich beträchtlich ist.

Es wurden nämlich ungefähr 1,20 Kilogrammen Traubenzucker in 2,50 Kilogrammen Wasser von 19° C. gelöst, wobei sich die Flüssigkeit in einem Glasgefässe befand und die Lösung des Zuckers durch Umrühren befördert wurde. Die Temperatur sank hierbei bis auf + 13° C. herunter. Bei einem zweiten Versuche, zu welchem jedoch nur 210 Grammen Zucker auf 400 Grammen Wasser verwendet wurden, sank das Thermometer von + 17°5 C. bis zu + 12°25 C. herab. Die Temperatur-Erniedrigung betrug also beim ersten Versuche 6° C., beim zweiten hingegen 5°20 C.

*Temperatur-Erhöhung beim Lösen von Aetzkali, KO,HO in Wasser.* Die Temperatur-Erhöhung beim Lösen des Aetzkali in Wasser kann nach Berzelius**) so gross werden, dass sie die Siedhitze des letzteren, also 100° C. übersteigt.

Diese Angabe wird nun durch meine Versuche vollkommen bestätiget, denn 50 Grammen ziemlich gut zerkleinertes Aetzkali, von einer gleichen Gewichtsmenge Wasser in einem Glasgefässe

---

*) *Annales de chimie et de physique.* LXXIX. Bd. S. 107.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. II. Bd. S. 68.

gelöst, erhöhten die Temperatur der Flüssigkeit von + 17°5 C. bis zu 133° C. Die Temperatur-Erhöhung betrug also 115°5 C.

Bei einem zweiten Versuche mit 45,26 Grammen Aetzkali auf eine ebenfalls gleiche Menge Wasser von 17°0 C. betrug die Temperatur der Flüssigkeit nach dem Lösen des Aetzkalis 132° C. Die erfolgte Temperatur-Erhöhung war also: 115° C.

Zum dritten Versuch endlich wurden 68,52 Grammen Aetzkali in eben so viel Wasser von 16°9 C. gelöst, das Thermometer stieg dabei bis auf 133°4 C. Die Temperatur-Erhöhung für diesen Fall war daher: 116°5 C.

Man kann also als Folge des eben Angeführten annehmen, dass wenn Aetzkali in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst wird, welches die Temperatur von 17° C. hat, die dabei eintretende Temperatur-Erhöhung im Mittel 115°6 C. betrage, dass daher das Thermometer in der Flüssigkeit von 17° C. bis zu 132°6 C. steigen werde.

*Löslichkeit des salpetersauren Ammoniaks*, $H_3N. NO_5, 2HO$, *in Alkohol*. Nach Wittstein*) ist das salpetersaure Ammoniak in Alkohol leicht löslich.

Bei meinem Versuche wandte ich Alkohol von 66,8 Gewichtsprocenten Gehalt an und fand, dass Ein Theil salpetersaures Ammoniak 2,293 Theile des Alkohols von 25° C. zur Lösung bedürfen. Hundert Theile Alkohol von 66,8 Gewichtsprocenten lösen also bei 25° C. 43,61 Theile salpetersaures Ammoniak.

*Löslichkeit des schwefelsauren Ammoniaks* $H_4NO, SO_3$, *in Alkohol*. Nach Berzelius**) ist das schwefelsaure Ammoniak unlöslich in Alkohol, dessen Dichte weniger als 0,850 beträgt. 1000 Theile Alkohol von 0,872 lösen nach demselben 6 Theile des Salzes, von 0,905 Dichte hingegen 11 Theile schwefelsaures Ammoniak.

Ein von mir angestellter Versuch ergab, dass sich ein Gewichtstheil schwefelsaures Ammoniak bei 24°3 C. in 217,4 Theilen Alkohol von 66,8 Gewichtsprocenten löse, oder: Hundert

---

*) Wittstein, Etymologisch-chemisches Handwörterbuch. II. Bd. S. 448.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. III. Bd. S. 297.

Theile Alkohol lösen unter den eben angegebenen Umständen 0,46 Theile schwefelsaures Ammoniak.

*Löslichkeit des chlorsauren Kali, $KO, ClO_5$, in Alkohol.* Im Jahre 1846 habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Schrötter versucht, die Löslichkeit des chlorsauren Kali in Alkohol von 77,1 Gewichtsprocenten und bei einer Temperatur von 16° C. zu bestimmen. Die damals erhaltenen Zahlen sind folgende:

| | | |
|---|---|---|
| Ein Gewichtstheil des Salzes löst sich in | 119,80 | Theil. Alkohol |
| „ „ „ „ „ „ „ | 120,05 | „ „ |
| „ „ „ „ „ „ „ | 119,95 | „ „ |
| „ „ „ „ „ „ „ | 120,10 | „ „ |

Es löst sich also im Mittel Ein Theil chlorsaures Kali bei 16° C. in 120 Theilen Alkohol von 77,1 Gewichtsprocenten*), oder: Hundert Theile des angewandten Alkohols lösen bei 16° C. 0,833 Gewichtstheile chlorsaures Kali.

*Löslichkeit des salpetersauren Natrons, $NaO, NO_5$, in Alkohol.* Ueber die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol findet man nur unbestimmte und sogar widersprechende Angaben, denn nach Meissner**) ist das salpetersaure Natron in siedendem Alkohol löslich, nach Wittstein***) hingegen ist es in Weingeist unlöslich.

Ich stellte meine Versuche mit Alkohol von 61,4 Gewichtsprocenten an und fand Folgendes:

| Temperatur. | Angewandte Flüssigkeit. | Salzgehalt. |
|---|---|---|
| 26°0 C. | 17,966 Grammen | 3,1210 Grammen |
| 26,2 „ | 15,234 „ | 2,6985 „ |
| 25,9 „ | 17,524 „ | 3,1010 „ |

Ein Gewichtstheil salpetersaures Natron löst sich daher bei 26°0 C. in 4,706 Theilen Alkohol von 61,4 Gewichtsprocenten, oder: Hundert Theile dieses Alkohols lösen 21,248 Theile salpetersaures Natron bei 26°0 C.

---

*) Diese Bestimmung wurde in Prof. Schrötter's Chemie aufgenommen und ging von da in Wittstein's Etymologisch-chemisches Handwörterbuch, I. Bd. S. 313, jedoch mit einem Druckfehler über, da es dort statt 80 Volumprocenten, 83 Volumprocente heissen soll.

**) Meissner's Neues System der Chemie. 2. Aufl. II. Bd. S. 50.

***) Wittstein, Etymologisch-chemisches Handwörterbuch. II. Bd. S. 452.

*Löslichkeit des Schwefels in Alkohol.* Ueber die Menge Schwefel, welche der Alkohol zu lösen vermag, findet man ziemlich viele, aber wenig übereinstimmende Daten. So führen Lauragais und Favre an, dass Ein Theil Schwefel 20 Theile erwärmten fast absoluten Weingeist zur Lösung bedürfe; nach Meissner*) löst sich Ein Theil Schwefel in 500 Theilen Alkohol. Nach einer andern Angabe**) braucht Ein Gewichtstheil Schwefel 600 Theile kochenden Alkohols von 40 Grad Beaumé zur Lösung und nach Pelouze und Fremy***) sind hierzu nur 200 Theile Alkohol nöthig. Ich suchte die Löslichkeit des Schwefels in absolutem Alkohol bei 15° C. zu bestimmen. Die hierzu benutzten Schwefelblumen wurden in einer Reibschale sehr fein zerrieben, dann mit Wasser vollkommen ausgewaschen und zuletzt bei 100° C. getrocknet. Die Einzelheiten der Versuche sind:

| Temperatur. | Angewandte Flüssigkeit. | Schwefelgehalt. |
|---|---|---|
| 14°90 C. | 4,9055 Grammen | 0,0025 Grammen |
| 15,08 „ | 9,1500 „ | 0,0048 „ |
| 15,12 „ | 8,4372 „ | 0,0045 „ |
| 15,02 „ | 10,1840 „ | 0,0052 „ |

Ein Theil Schwefel braucht also im Mittel 1926,7 Theile absoluten Alkohol von 15° C. zur Lösung, oder: Hundert Theile absoluten Alkohols lösen bei 15° C. 0,0519 Theile Schwefel.

## XXIX.
## Ueber die galvanische Versilberung.

Von

*E. Thomas* u. *V. Dellisse.*

*(Compt. rend. tom. XXXIV, Nr. 15, 556.)*

Die schönen Untersuchungen von Ruolz und Elkington haben bewiesen, dass nicht alle Auflösungen von Silbersalzen

*) Neues System der Chemie. III. Bd. S. 111.

**) *Journal de Chimie médicale.* II. B. S. 587.

***) Pelouze et Fremy, *Cours de Chimie générale.* III. Bd. S. 388.

mit Hülfe der Säule einen Absatz von zusammenhängendem, anhaftenden, metallischen Silber geben, dass diese Eigenschaften nur gewissen Lösungen zukommen, und dass folgende Bedingungen dazu erforderlich sind: 1) die Flüssigkeit muss hinreichend die Elektricität leiten; 2) es darf sich unterm Einfluss des elektrischen Stromes nur Silber daraus abscheiden; 3) die Flüssigkeit darf das zu bedeckende Metall nicht angreifen; 4) die Flüssigkeit muss eine alkalische Reaction haben. Diesen vier Bedingungen hat Bouilhet eine fünfte, nach ihm unumgänglich nothwendige hinzugefügt, dass die Flüssigkeit ein Doppelsalz von Silber und einem fixen Alkali enthalten muss, welches beim Zersetzen die Versilberung veranlasst.

Nur zwei Reihen von Auflösungen entsprechen diesen Bedingungen: 1) die Lösungen des Silbers in den alkalischen Cyanüren, welche bis jetzt allein constante und in jeder Hinsicht befriedigende Resultate geliefert haben; 2) die Auflösungen von Silber in dem unterschwefligsauren Natron oder Kali, welche zwar Anzeichen von Versilberung geben, aber solchen Veränderungen in der Dicke und der Anhaftung des niedergeschlagenen Silbers unterworfen sind, dass diese unterschwefligsauren Salze ungeachtet ihres niedrigen Preises die alkalischen Cyanüre nicht ersetzen können.

Die Salze des Ammoniaks, von denen mehrere das Silberoxyd leicht und in grosser Menge auflösen, sind nach Elkington nicht zu Auflösungen geeignet, welche eine Versilberung bewirken sollen. Wir haben indessen gerade auf diese Reihe von Verbindungen unsere Untersuchungen gerichtet.

Wir haben uns zuerst überzeugt, dass kein Ammoniaksalz, weder neutrales noch alkalisches, welches Silberoxyd in wässeriger Lösung enthielt, metallisches Silber in constanter und adhärirender Schicht absetzen kann. Das Ammoniak tritt an den negativen Pol, zerstört den sich bildenden Niederschlag und greift das zu bedeckende Metall an.

Wir erhielten den ersten Erfolg, als wir Alkohol als Vehikel anwandten, den wir mit salpetersaurem Ammoniak sättigten, um das Bad leitend zu machen, alsdann lösten wir darin möglichst neutrales salpetersaures Silberoxydammoniak auf.

Obwohl dieses Bad eine dicke und adhärirende Versilberung gab, so war es doch zu vielen Zufälligkeiten unterworfen. Ein

zu grosser Alkaligehalt der Flüssigkeit, die Temperaturerniedrigung, die Gegenwart der geringsten Spuren von Chlorüren verhinderten ein gutes Resultat; ausserdem gehörte ein beträchtlicher Aufwand von Elektricität dazu, und das Kupfer musste, um einen Silberniederschlag zu erhalten, schon mit einem Häutchen dieses Metalles durch das Weissmachen überzogen sein.

Wir gelangten so zu der Ueberzeugung, dass die Versilberung wesentlich von der reducirenden Eigenschaft des Bades abhänge, und eine grosse Anzahl von Versuchen liessen uns erkennen, dass die alkalische Beschaffenheit, wiewohl sie eine nothwendige Bedingung sei, doch bei Anwendung von Ammoniaksalzen ein absolutes Hinderniss ist; dass die saure Beschaffenheit des Bades durchaus nicht nachtheilig und in diesem Falle unumgänglich nothwendig sei, insofern sie von einer sauerstoffbegierigen Säure herrührt, die auch das Kupfer nicht stark angreift.

Wir erinnern hier, dass wir nicht versucht haben, die Art der Wirkung der alkalischen Cyanüre bei der Versilberung zu bestimmen, sondern nur die Bedingungen aufzufinden, unter welchen es unmöglich wäre, bei Anwendung gelöster Ammoniaksalze metallisches Silber auf Kupfer niederzuschlagen.

Wir theilen hier unsere hauptsächlichsten Erfahrungen mit:

1. Es kann nur diejenige Auflösung von Silber in einem Ammoniaksalze einen constanten und anhaftenden Silberniederschlag geben, welche eine freie, Sauerstoff anziehende Säure enthält, wie phosphorige, schweflige, unterphosphorige, und unterschweflige Säure. Dennoch giebt das neutrale oder alkalische unterschwefligsaure Ammoniak keine gute Versilberung; man erhält sie damit, sobald man es mit einer Sauerstoff anziehenden Säure sauer macht.

2. Nicht alle Sauerstoff anziehende Säuren geben Erfolg: so die salpetrige Säure, welche wahrscheinlich zu grosse Verwandtschaft zu dem zu bedeckenden Metall hat.

3. Nicht alle Auflösungen von Ammoniaksalzen, welche das Silberoxyd aufzulösen vermögen, geben einen guten Erfolg; es muss ausserdem die Auflösung des Silbers beständig sein; so versilbert das saure schwefligsaure Ammoniak anfangs, aber bald wird es schnell durch die Säule zersetzt und das Silber wird fast gänzlich gefällt.

Wird aber der Auflösung von saurem schwefligsauren Ammoniak unterschwefligsaures Ammoniak zugesetzt, so wird es fähig ein beständigeres Silberbad zu liefern, welches bessere Resultate giebt.

4. Die Gegenwart eines Doppelsalzes von Ammoniak und Silber ist keine genügende Bedingung, damit das Bad versilbere: denn die neutrale Auflösung des Doppelnitrates von Ammoniak und Silber versilbert nicht; sie giebt Zeichen von guter Versilberung, wenn sie mit schwefliger Säure gesättigt wird. Eben so verhält es sich mit dem schwefelsauren Doppelsalze, in Folge der Beständigkeit des Bades, und noch mehr mit dem unterschwefligsauren Doppelsalze.

5. Die Gegenwart eines Doppelsalzes von Silber und irgend einem Alkali ist nicht eine nothwendige Bedingung, damit das Bad versilbere. Denn nach den Angaben von Regnault giebt das citronensaure Silberoxydul, welches durch Einwirkung von Wasserstoff auf citronensaures Silberoxyd (kalt gefälltes, um die Bildung von Aconitsäure zu verhindern) erhalten wird, eine Auflösung, welche gut versilbert, die sich aber wegen ihrer Zersetzbarkeit am Licht nicht verwenden lässt. Auch das salpetrigsaure Silberoxyd giebt anfangs eine gute Versilberung, allein sie wird bald beeinträchtigt durch die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zu dem Kupfer.

6. Es scheint uns, dass in den von uns versuchten Bädern das Ammoniaksalz keinen andern Zweck hat, als das Silber in Auflösung zu erhalten, während die Fähigkeit zu versilbern gänzlich von der Gegenwart einer freien, Sauerstoff anziehenden Säure herrührt. In der That hat diese Säure nur die Wirkung das Ammoniak zu verhüllen, ohne das Kupfer anzugreifen, denn, wenn das Bad mit Schwefelsäure angesäuert wird, giebt es keine Versilberung. Indessen kann man sich überzeugen, dass, wenn gut gereinigte Kupferspäne mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt werden, dieses Metall nicht bemerklich angegriffen wird, während die schweflige Säure sie unter den nämlichen Verhältnissen sehr bemerklich angreift.

7. In den von uns versuchten Bädern giebt die Platinanode bessere Resultate als die Silberanode. In der That löst sich die Silbernode, sowohl in diesen Bädern als in denen von

Cyanüren nicht in dem Verhältniss, als sich das Silber an der Kathode abscheidet; es wird ausserdem eine beträchtliche Menge Silber der Anode angegriffen, welches sich in Form eines basischen Salzes niederschlägt. Nur bei den Bädern der Cyanüre muss man die lösliche Anode anwenden um die Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zu vermeiden, während die Entwickelung der schwefligen oder der unterschwefligen Säure keine Nachtheile mit sich führt.

8. Die Reinigung der zu versilbernden Stücke muss je nach der Reaction des Bades variiren, um Adhärenz zu erhalten: die Reinigung mit Säuren giebt nur bei sauren Bädern Adhärenz; sie zerstört im Gegentheil die Adhärenz in den alkalischen Bädern. Diess rührt vielleicht von dem verschiedenartigen Molekularzustand des Kupfers her, den es erhält, je nachdem es mit Bimstein und mit Kali, oder in einem sauren Bade gereinigt worden ist.

Das Bad, welches uns die besten Resultate geliefert hat, ist eine Mischung von 8 Grad doppeltschwefligsaurem und saurem unterschwefligsauren Ammoniak, in welchem Silberoxyd oder ein unlösliches Silbersalz, wie z. B. Chlorsilber gelöst wird.

Dieses Bad, welches Bedingungen zu unterliegen scheint, die sich gänzlich von den bis jetzt für nothwendig gehaltenen unterscheiden, hat vor den Bädern der Cyanüre den wichtigen Vortheil, dass es nicht nachtheilig auf die Gesundheit der damit arbeitenden einwirkt. Dieses Bad ist weniger kostspielig, da die dazu gehörigen Salze geringen Werth haben, und es wird von ihnen weniger erfordert als von den alkalischen Bädern, da es sehr gut die Elektricität leitet.

---

# XXX.

# Ueber die Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel in der Photographie.

Von

***J. J. Pohl.***

(Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften.)

Im Mai des Jahres 1847, mich vorübergehend mit Photographie behufs Copirung von Maschinen-Modellen etc. beschäftigend, kam ich auf die Idee, die Einwirkung von Schwefelammonium, das einen Ueberschuss von Schwefel gelöst enthielt, auf ein mittelst Gallussäure hervorgerufenes und bereits durch unterschwefligsaures Natron fixirtes Bild zu versuchen, in der Hoffnung, den braunen Ton desselben durch die Bildung von Schwefelsilber in Schwarz zu verwandeln. Die vorhergehende Behandlung war jedoch der Art, dass sich am Papier kein Chlorsilber gebildet haben konnte. Ich benutzte eine Flüssigkeit, welche auf einen Gewichtstheil concentrirtes Schwefelammonium dreissig Theile Wasser enthielt, liess das Bild ungefähr 10 Minuten in derselben eingetaucht und wusch es nachher sorgfältig mit Wasser ab. Die braunrothe Farbe des Bildes war wirklich, wie ich vorausgesetzt, in eine schön dunkelschwarzbraune übergegangen, ohne dass die Schärfe des Bildes dabei gelitten hatte. Ich benutzte nun die Einwirkung der Dämpfe des concentrirten Schwefelammoniums auf ein wie früher dargestelltes Bild, um noch schwärzere Tinten zu erlangen; der Erfolg war aber nicht der erwartete, denn statt einer schwarzen Photographie erhielt ich nach etwa 8 Minuten ein eigenthümlich fahlfarbiges Bild, das jedoch die volle Schärfe beibehalten und Aehnlichkeit mit dem Grundtone der sogenannten Tonabdrücke hatte. Wiederholte Versuche gaben immer dasselbe Resultat, es war also festgestellt, dass man, nach vorausgegangener Fixirung des photographischen Bildes, mittelst unterschwefligsaurem Natron, durch Anwendung von Schwefelammonium, je nach der Concentration desselben,

zweierlei Farbentöne, einen schwarzbraunen und einen fahlfarben hervorbringen könne.

Ich versuchte nun unter sonst gleichen Umständen die Einwirkung des Schwefelammoniums, ohne vorhergegangene Fixirung mit unterschwefligsaurem Natron — und mit gleichem Erfolge wie früher; ja fortgesetzte Versuche zeigten, dass nach Einwirkung von Schwefelammonium auf das hervorgerufene Bild die Fixation mittelst des Natronsalzes völlig entbehrlich sei, das Schwefelammonium also selbst fixirend wirke, und dass man es ganz in seiner Macht habe, damit schwarzbraune oder fahlfarbige Bilder zu erzeugen. Es zeigte sich ferner, dass die mit Schwefelammonium fixirten Photographien eben so gut, wenn nicht besser, nach dem Auswaschen dem Lichte Widerstand leisten, als die mit unterschwefligsaurem Natron fixirten, welche, wenn diese letzte Operation nicht mit der äussersten Sorgfalt vorgenommen wird und wenn sie nicht retouchirt sind, nach zwei bis drei Jahren immer etwas an Intensität verlieren. Mit Schwefelammonium im Jahre 1847 fixirte Bilder haben jetzt noch ihre volle Kraft beibehalten.

Die eben beschriebenen Versuche waren an Bildern angestellt, welche als lichtempfindliche Substanz kein Chlorsilber enthielten, ich liess aber ebenfalls Schwefelammonium auf ein nach Blanquard-Evrård's Verfahren erzeugtes positives Bild einwirken, das also mittelst Chlorsilber entstanden und wegen Nichtversetzen des unterschwefligsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd rothbraun erhalten war. Unmittelbar nach dem Eintauchen in verdünntes Schwefelammonium nahm die Photographie eine schwärzliche Farbe an, wurde aber dann immer blasser und blasser, die Contouren verwaschener, bis endlich das Bild nach ungefähr 10 Minuten vollkommen verschwunden war. Dieser Uebelstand zeigte sich jedesmals, so oft das bildgebende Papier mit Chlorsilber imprägnirt war; es ist also die Anwendung des Schwefelammoniums als Farbenverwandlungs- und Fixationsmittel bei gleichzeitiger Benutzung von Chlorsilber unstatthaft.

Ich will nun das Verfahren genau angeben, mittelst welchem ich die besten positiven Photographien erhielt, wünschend, dass Andere, denen mehr Zeit und Gelegenheit zu Gebote steht, die Wirkungen des Schwefelammoniums näher studieren mögen,

welches, so viel mir bekannt, in der Photographie noch nicht verwendet wurde.*)

### A. *Positive Lichtbilder, schwarzbrauner Ton.*

1. Ueberstreichen des Papiers**) mit einer Flüssigkeit, welche aus gleichen Theilen einer concentrirten kalten Lösung von Gallussäure in Wasser und einem Theil salpetersauren Silberoxydes in 16 Theilen Wasser besteht. Das Ueberstreichen geschieht mittelst eines Baumwollbüschchens.

2. Sorgfältiges Abtrocknen des überstrichenen Papiers zwischen Fliesspapier.

3. Exposition im Copirrahmen der Einwirkung des Lichtes durch 2 bis 5 Minuten.

4. Hervorrufen des Bildes mittelst concentrirter Gallussäure-Lösung, durch Schwimmenlassen auf derselben mit abwärts gekehrter Bildseite.

5. Abspülen mit Wasser, am besten mit einer Spritzflasche, dann Schwimmenlassen des Bildes durch 15 Minuten in reinem Wasser und darauf folgend wiederholtes, sorgfältiges Abspülen mit Wasser.

6. Eintauchen in gelbes Schwefelammonium, 1 Theil des concentrirten Präparates mit 25 Theilen Wasser versetzt***), bis die gewünschte Farbe zum Vorschein kommt.

7. Vollständiges Auswaschen zuerst durch Durchziehen in kaltem Wasser, dann aber durch öfteres Abspülen mit heissem Wasser mittelst der Spritze †).

---

*) In der Daguerreotypie, d. h. Darstellung der Lichtbilder auf Metallplatten, wurde das Schwefelammonium bereits von Prechtl (Martin, Handbuch der Photographie, Wien 1841, S. 99) zur Farbenveränderung in Anwendung gebracht.

**) Das von mir benutzte Papier ist das unter dem Wasserzeichen „*Whatmann Turkei-Mill*“ im Handel vorkommende.

***) Das Schwefelammonium wird erhalten, wenn man käufliches, concentrirtes Ammoniak mit Schwefel-Wasserstoffgas sättiget und die so erhaltene Flüssigkeit im unverdünnten Zustande in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt, in welche man etwas Schwefelblumen bringt.

†) Viele Photographen haben die Gewohnheit, das Bild beim Auswaschen 12 Stunden und länger im Wasser liegen zu lassen, was nur schädlich ist, da hierdurch nicht blos ein Zeitverlust entsteht, sondern

8. Völliges Trocknen, zuerst zwischen Fliesspapier, dann an freier Luft.

*B. Positive Lichtbilder, fahlfarbener Ton.*

Die Erzeugung dieser Lichtbilder ist bis zu Nr. 6 mit der so eben beschriebenen identisch. Um aber dann den fahlen Farbenton hervorzubringen, wird in eine viereckige flache Porzellantasse so viel concentrirtes Schwefelammonium gebracht, dass der Boden derselben damit bedeckt ist, dann die Tasse mit einer Glasplatte bedeckt, die an ihrer unteren, der Flüssigkeit zugewandten Seite das zu fixirende Bild trägt, welches im feuchten Zustande mit Leichtigkeit an dem Glase haften bleibt. Es ist auf diese Weise das Bild den Dämpfen des Schwefelammoniums ausgesetzt, welche man durch 10 Minuten einwirken lässt, worauf die Operationen Nr. 7 und 8, wie früher angegeben, vorgenommen werden.

Ich kann nicht umhin, hier noch auf eine besondere Anwendungsart der Photographie aufmerksam zu machen. Nimmt man irgend einen dünnen Pflanzenbestandtheil, wie z. B. ein Blatt, und macht davon im Copirrahmen nach einer der gebräuchlichen Verfahrungsarten für positive Bilder einen Abdruck, so erhält man ein ausserordentlich scharfes negatives Bild des Blattes, an welchem die feinsten Verästelungen etc. wahrnehmbar und mit einer Treue wiedergegeben sind, welche kein Zeichner hervorzubringen im Stande ist. Das so erhaltene negative Bild kann nun wieder zur Erzeugung von vielen positiven dienen, allein es geht dabei etwas von der Schärfe der Zeichnung verloren. Ich mache die Pflanzen-Physiologen und Botaniker auf diesen Umstand besonders aufmerksam, weil vielleicht durch dieses einfache Verfahren, wenn es zweckmässig angewandt wird, Gelegenheit gegeben ist, das Studium dieser beiden Wissenschaften bedeutend zu erleichtern.

---

auch die beabsichtigte Reinigung nicht vollkommen erfolgt, und überdiess noch durch Aufquellen der Papierfaser die Schärfe der Contouren verloren geht.

# XXXI.
# Ueber die Eisenoxyduloxyde und ihre Verbindungen.

Von

***Jules Lefort.***

(*Compt. rend. tom. XXXIV, Nr.* 13, 488.)

In dieser Abhandlung werde ich die verschiedenen Verbindungen, welche das Eisenoxydul und das Eisenoxyd mit einander bilden, kennen lehren und die Salze untersuchen, welche diese copulirten Oxyde bei der Vereinigung mit Säuren liefern können.

Alle bisher vorgeschlagenen Mittel, das Eisenoxyduloxyd, was genau durch gleiche Aequivalente Oxydul und Oxyd ausgedrückt wird, zu erhalten, haben nur wenig befriedigende Resultate geliefert. Der Aethiops martialis, welchen man gewöhnlich als Typus dieser Art von Verbindungen ansieht, giebt bei der Analyse Resultate, die je nach der angewandten Darstellungsweise variiren. Der Eisenhammerschlag hat ebenfalls keine bestimmte Zusammensetzung. Diese Verbindung enthält um so mehr Eisenoxyd, je weniger das metallische Eisen erhitzt wurde.

Um diese verschiedenen Unannehmlichkeiten zu vermeiden, versuchte ich das Eisenoxyduloxyd auf nassem Wege chemisch rein und in Säuren löslich zu erhalten. Ich bemerkte bald, dass das Eisenoxydul und Eisenoxyd sich mit einander in zwei Verhältnissen vereinigen und zwei Doppeloxyde mit Hydratwasser liefern können.

Das erste ist ein salzartiges Oxyd von der Formel:

$$2(FeO + Fe_2O_3) + 3HO$$

und das zweite ein indifferentes Oxyd von der Formel:

$$6FeO + Fe_2O_3 + 4HO,$$

welche der gleich ist, welche Mosander dem Eisenhammerschlag gegeben hat.

Beide Oxyde sind schwarz, werden von Magnet angezogen, und besitzen Eigenschaften, welche sie sofort unterscheiden

lassen. So bildet das erstere mit Säuren Salze, welche ich sorgfältig studirt habe, das zweite zersetzt sich unter denselben Verhältnissen in Eisenoxydul- und Oxydsalze, welche getrennt krystallisiren.

Ich bezeichne das erstere mit dem Namen *Eisenoxyduloxyd* und das zweite mit dem Namen *Oxyd des Hammerschlages.* Die Stelle des letztern findet sich natürlich neben dem rothen Manganoxyd, welches sich bei der Berührung mit Säuren in Manganoxydul- und Oxydsalze zersetzt, man könnte es auch *Eisenoxydulferrat* nennen.

Ich erhalte diese beiden Oxyde vollkommen rein, wenn ich zur Darstellung des ersteren eine aus gleichen Aequivalenten von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd gebildete Auflösung und zur Darstellung des zweiten eine aus 6 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul und einem Aequivalent schwefelsaurem Eisenoxyd gebildete Auflösung in überschüssige kochende Aetzkali- oder Aetznatronlauge giesse.

Wenn die Fällung in einer kochenden Flüssigkeit vorgenommen wird, so werden die Niederschläge so cohärent, dass sie im Momente ihrer Bildung an der Luft unveränderlich werden und selbst mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen werden können, ohne Sauerstoff zu absorbiren.

Das Eisenoxyduloxyd bildet mit den Säuren sehr bestimmte salzartige Verbindungen, ihre Bereitung ist aber im Allgemeinen langwierig: einestheils weil sich dieses Oxyd nur nach langer Berührung in Säuren löst, anderntheils weil die Concentration der Flüssigkeiten nur über Schwefelsäure geschehen kann, da sie sich bei einer Temperatur von 40° zersetzt.

Aus diesem Grunde vermochte ich auch nicht ein allgemeines Studium aller Salze zu unternehmen, welche dieses Oxyd liefern kann; ich hoffe aber, dass in Folge dieser Angaben später die ganze Reihe von Salzen bekannt werden wird.

Die löslichen Salze haben wenig Bestreben regelmässige krystallinische Formen anzunehmen; alle haben Syrupsconsistenz ehe sie Krystalle bilden. Die unlöslichen verändern sich an der Luft wenig.

Gegen die wichtigeren Reagentien verhalten sie sich auf folgende Weise:

| | |
|---|---|
| Kalk, Natron und Ammoniak, in der Kälte | Sehr dunkelgrüne, fast schwarze Niederschläge aber nur, wenn das Salz in das Alkali gegossen wird. |
| Neutrale, kohlensaure Alkalien | Hellrothe Niederschläge von Eisenoxyd. |
| Doppeltkohlensaure Alkalien | Gelbrothe Niederschläge von bestimmter Zusammensetzung. |
| Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium | Schwarzer, an der Luft unveränderlicher Niederschlag. |
| Arsenigsaures Natron | Zeisiggelber Niederschlag. |
| Arseniksaures Natron | Weisser Niederschlag. |
| Phosphorsaures Natron | Weisser, an der Luft unveränderlicher Niederschlag. |
| Bernsteinsaures Ammoniak | Blassrother Niederschlag. |
| Benzoësaures Ammoniak | Fleischrother Niederschlag. |
| Gerbsäure | Sehr intensiv schwarzer Niederschlag. |
| Cyankalium | Sehr intensiv blauer Niederschlag. |
| Gelbes Blutlaugensalz | Blauer Niederschlag. |
| Rothes ,, | Grünlichblauer Niederschlag. |

Die von mir untersuchten Salze haben folgende Formeln:

| | |
|---|---|
| Chlorür | $4Cl \left\{ \begin{matrix} Fe \\ Fe_2' \end{matrix} \right\} + 15HO$ |
| Cyanür | $4C_2N \left\{ \begin{matrix} Fe \\ Fe_2 \end{matrix} \right\} + 7HO$ |
| Carbonat | $2CO_2 \left\{ \begin{matrix} 3FeO \\ 3Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} + 10HO$ |
| Sulphat | $4SO_3 \left\{ \begin{matrix} FeO \\ Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} + 2HO$ |
| Anderes Sulphat | $4SO_3 \left\{ \begin{matrix} FeO \\ Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} + 2SO_3Fe_2O_3 + 16HO$ |
| Jodat | $4JO_5 \left\{ \begin{matrix} FeO \\ Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} + 7HO$ |
| Chromat | $4CrO_3 \left\{ \begin{matrix} FeO \\ Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} + 3HO$ |
| Arsenit | $4ArO_3 \left\{ \begin{matrix} 2FeO \\ 2Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} + 14HO$ |
| Arseniat | $4ArO_5 \left\{ \begin{matrix} 4FeO \\ 4Fe_2O_3 \end{matrix} \right\} + 32HO$ |

| | | |
|---|---|---|
| Phosphit | $4PO_3 \left\{\begin{matrix}2FeO\\2Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + 15HO$ | |
| Phosphat | $4PO_5 \left\{\begin{matrix}2FeO\\2F_2O_3\end{matrix}\right\} + 20HO$ | |
| Oxalat | $4C_2O_3 \left\{\begin{matrix}FeO\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + 10HO$ | |
| Acetat | $4C_4H_3O_3 \left\{\begin{matrix}FeO\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + 4HO$ | |

Unter diesen Verbindungen verdient vorzüglich das Cyanür die Aufmerksamkeit. Alle meine Versuche lassen mich vermuthen, dass die verschiedenen blauen Körper, welche mittelst der Doppelcyanüre und den Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen erhalten werden, zuertheilten Formeln sich unter eine allgemeine Formel bringen lassen, welche durch das in meiner Abhandlung angegebene Eisencyanürcyanid repräsentirt wird. Die einfachen Cyanüre des Kalium, Natrium oder des Quecksilbers liefern, wenn sie in ein lösliches und saures Salz der Eisenoxyduloxydreihe gegossen werden, sofort blaue Niederschläge, welche alle dieselbe Zusammensetzung besitzen. Die Einwirkung der Wärme auf das Eisencyanürcyanid oder das reine Berlinerblau, zeigt, dass die wirkliche Formel so dargestellt werden muss.

$$4C_2N + \left\{\begin{matrix}FeO\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + HO + 6HO$$

In der That verliert es von 90—200° erhitzt 6 Aeq. Wasser. Was das letzte Aequivalent anbetrifft, so ist diess ein integrirender Bestandtheil des Salzes.

---

# XXXII.

# Ueber den Triphylin von Bodenmais.

Von

**Rammelsberg.**

(Pogg. Ann. LXXXV, 439.)

Da die Analysen dieses Minerals von Fuchs*) und Baer**) so wenig mit einander übereinstimmten, hat Ram-

*) S. d. Journ. III, 98.
**) S. d. Journ. XLVII, 462.

melsberg dasselbe noch einmal untersucht und zwar sowohl durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, als auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, um Phosphorsäure, Eisen und Mangan möglichst genau zu bestimmen. Aus der salzsauren Lösung wurde nach der Entfernung des Eisens und Mangans durch Schwefelammonium die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd und kohlensaures Ammoniak gefällt und Natron und Lithion wurden als Chlorüre durch Aether-Alkohol getrennt. Das spec. Gew. des Triphylins war 4. Vier Analysen lieferten in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | Mittel | Sauerstoff | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ | 39,35 | 41,32 | 40,22 | 41,98 | 40,72 | | 22,82 | |
| $\dot{Fe}$ | 41,42 | 42,15 | 37,30 | 39,01 | 39,97 | 8,87 | 11,06 | 15,53 |
| $\dot{Mn}$ | 9,43 | 8,11 | 10,98 | 10,69 | 9,80 | 2,19 | | |
| $\dot{Li}$ | 7,08 | — | 7,48 | — | 7,28 | 4,00 | 4,87 | |
| $\dot{Na}$ | 1,07 | — | 1,83 | — | 1,45 | 0,37 | | |
| $\dot{K}$ | 0,35 | — | 0,62 | — | 0,58 | 0,10 | | |
| $\dot{H}$ | 1,28 | — | — | — | — | | | |
| $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Si}$ | — | 0,09 | 0,40 | — | 0,25 | | | |

Demzufolge ist der Triphylin ein Doppelsalz nach der Formel

$$3\dot{R}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+2\dot{R}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$$

oder nach der Analyse 1. berechnet, in welcher das Sauerstoffverhältniss der

$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}:\dot{R}=10:7 \text{ ist,} =\dot{R}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+\dot{R}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}.$$

Wenn der Triphylin verwittert, verliert er Alkali, nimmt Wasser auf und Eisen und Mangan sind dann als Oxyde vorhanden. Solche Krystalle fanden sich z. B. bei Norwich (Massachusets), die nach Craw*) im Mittel aus

*) Sillim. Americ. Journ. 2. Ser. XI, 100.

| | | | Sauerstoff. | |
|---|---|---|---|---|
| $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ | 43,00 | | 24,10 | |
| $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}e}$ | 26,69 | 8,01 | 15,27 | 17,00 |
| $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{M}n}$ | 24,00 | 7,26 | | |
| $\dot{C}a$ | 1,79 | 0,51 | 1,73 | |
| $\dot{L}i$ | 2,23 | 1,22 | | |
| $\dot{H}$ | 2,07 | | 1,84 | |
| Unlösliches | 0,30 | | | |

bestehen. Das spec. Gew. ist = 2,876. Härte = 5.

Eine ähnliche Zusammensetzung hat Damour's Alluaudit*), welcher in Chanteloub bei Limoges vorkommt und nelkenbraune Farbe und spec. Gew. = 3,468 besitzt.

Das am Fundorte des Triphylins durch Verwitterung entstandene Mineral enthält nach Fuchs kein Alkali.

Im sogenannten Triplit (Limoges) sind nach Berzelius beide Metalle als Oxydule enthalten in der Verbindung $\dot{R}_4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$.

Der Heterosit aus Limoges, welcher äusserlich dem Triphylin sehr gleicht, hat nach R. eine bräunlich-violette Farbe, spec. Gew. = 3,41 und besteht aus

| | | |
|---|---|---|
| $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ | 32,18 | |
| $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}e}$ | 31,46 | entsprechend der Formel |
| $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{M}n}$ | 30,01 | $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{R}}_7 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_4 + 6\dot{H}$ |
| $\dot{H}$ | 6,35 | |

Wenn man erwägt, dass die Verbindung $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{R}}_7 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_4$ aus einer Oxydulverbindung entstanden ist, so würde diese die Formel $\dot{R}_7 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}_2$ bekommen, d. h. $\dot{R}_3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{R}_4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, welches eben die Formel des Triphylins ist.

**) *Ann. des Mines* 4. Ser. XIII, 341.

# XXXIII.

# Ueber den verschiedenen relativen Gehalt an Kali und Natron gewisser Proben von Gerste, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren.

Von

*Ch. Daubeny.*

*(Quart. Journ. of the Chem. Soc. V*, 9.*)*

Als Beitrag zur Lösung der Frage, ob die Pflanzen von den ihnen dargebotenen Salzen eine Auswahl treffen, oder alle ohne Unterschied aufsaugen und assimiliren, hat der Verf. einige Versuche angestellt. Er kann sich nicht zu Liebig's Ansicht bekennen, wonach es nur auf einen bestimmten Sauerstoffgehalt der Basen in den Pflanzen ankommt, gleichgültig ob ein Alkali durch ein anderes oder sogar durch alkalische Erden ersetzt werde, da eigene frühere Versuche ihn gelehrt hatten, dass Pflanzen mit Wasser, welches ein Strontiansalz enthält, begossen, kaum Spuren von Strontianerde assimilirten, und da bekanntlich die Algen aus dem Seewasser, welches nur unendlich geringe Mengen Kalisalze enthält, doch so viel der letztern aufnehmen. Auch hatte er im Widerspruch mit Will und Fresenius beobachtet, dass Gerste dieselben Mineralbestandtheile enthielt, mochte sie auf der West- oder Ostküste Englands oder in dem Centraldistrict von Oxfordshire gewachsen sein.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt:

Sieben Flecken im botanischen Garten zu Oxford, in allen Beziehungen einander möglichst ähnlich, wurden in vier Abtheilungen gebracht, von denen zwei mit einer ziemlich starken Dosis Pottasche, zwei andere mit einer aequivalenten Menge Soda, zwei mit so viel Kochsalz, als der Soda in der letztern Abtheilung entsprach, bearbeitet wurden, während die siebente Abtheilung nichts bekam. Die Grösse der Flecken war so, dass das zugefügte Kali ungefähr 10 Bushels Kochsalz für den Acker

aequivalent war und den Mengen von Soda und Pottasche für dieselbe Oberfläche des Bodens entsprach, d. h. 7 Pfd. Pottasche auf 20 Pfd. krystallisirte Soda und 9 Pfd. Kochsalz für jeden Flecken. Die in Wasser gelösten Salze liess man von einem Stück steifen Thon absorbiren und diese getrocknete Masse wurde alsdann mit dem Boden der Flecken 2 Fuss unter der Oberfläche aufs Innigste vermischt. Jeder Fleck bekam eine gleiche Menge Gerste als Aussaat und die Ernte wurde getrocknet und gewogen, Stroh und Körner jedes für sich. Von jedem wurde eine Portion eingeäschert und aus dem in Wasser löslichen Theil der Asche die Alkalien nach der üblichen Weise bestimmt.

Das Resultat des Versuchs war:

Die Flecken lieferten:

| Gedüngt mit | Zusammen | Und zwar | In 100 Th. d. alkalischen Rückstandes | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Kali | Natron |
| Pottasche | Durchschnitt der beiden Ernten 71½ Pfd. | an Körnern 13½ Pfd. | 84,5 | 15,5 |
| | | „ Stroh 58 „ | 79,5 | 20,5 |
| Soda | do. do. 71 Pfd. | „ Körnern 13½ „ | 76,5 | 23,5 |
| | | „ Stroh 57½ „ | 72,75 | 27,25 |
| Kochsalz | do. do. 78 Pfd. | „ Körnern 14½ „ | 76,5 | 23,5 |
| | | „ Stroh 63¾ „ | 76,5 | 23,5 |
| Ungedüngt | Ertrag 63 Pfd. | „ Körnern 11 „ | 82,5 | 17,5 |
| | | „ Stroh 52 „ | 79,5 | 20,5 |

Obwohl beim Ueberblick dieser Tabelle der Versuch für eine grössere Aufnahme von Natron in den mit Natronsalzen gedüngten Pflanzen zu sprechen scheint, so erinnert doch der Verf. dagegen, dass bei dieser Schlussfolgerung leicht eine Täuschung obwalten könne. Denn zur Zeit des Abschneidens der Ernte circulirt je nach der Feuchtigkeit des Bodens eine grössere oder geringere Menge Saft, welcher natürlich vorwaltend Natronsalze enthält. Diese Salzlösung ist durch mechanische Mittel aus den Zellen der Pflanze nicht zu entfernen und man findet ihren Natrongehalt in der Asche. Daraus folgt aber noch nicht, dass sämmtliches Natron der Asche in der Pflanze assimilirt gewesen sei.

Nimmt man z. B. als normales Verhältniss des Kaligehalts zum Natrongehalt 74 : 9, so erhält man durch Vergleich mit

obiger Tabelle die Quantitäten der Basen, welche im circulirenden Safte sich befinden, auf folgende Weise:

| | K | Na | Verhältniss |
|---|---|---|---|
| in ungedüngter Ernte die normale Menge | 74 | 9 | |
| die in Circulation begriffene | 8,5 | 8,5 | 50 : 50 |
| | 82,5 | 17,5 | |
| in mit Pottasche gedüngter Ernte, normale Menge | 74 | 9 | |
| in Circulation begriffene | 10,5 | 6,5 | 67 : 33 |
| in mit Soda und Kochsalz gedüngter Ernte normale Menge | 74 | 9 | |
| in Circulation begriffene | 2,5 | 14,5 | 15 : 85 |

Man mag gegen diese Erläuterung mancherlei einzuwenden haben, jedenfalls — behauptet der Verf. — bietet sie weniger Schwierigkeit dar, als die Annahme, dass Natron beliebig das Kali ersetzen könne. Denn sonst wäre nicht zu begreifen, dass in den obigen Experimenten in den mit Natronsalzen gedüngten Stücken verhältnissmässig so wenig Natron in die Ernte übergegangen sei, und eben so bei dem mit Pottasche gedüngten Feld so wenig mehr Kali sich vorfindet. Trotz der reichlichen Anwesenheit der Natronsalze sind nur 8 p. C. Natron die äusserste Zunahme, d. h. nur 1 Atom gegen 12 At. Kali, welche hätten verdrängt werden können.

---

# XXXIV.

# Ueber einige aus dem Terpenthinöl erhaltene Producte.

Von

***J. Chautard.***

*(Compt. rend. t. XXXIV, No. 13, 485.)*

In einer früheren Abhandlung*) theilte ich mit, dass bei Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Terpenthinöl Chloroform erhalten werde. Ich habe noch andere Untersuchungen über das Terpenthinöl unternommen, deren hauptsächlichste Resultate ich hier mittheile.

---

*) S. d. J. LV, 117.

1. Durch Einwirkung des unterchlorigsauren Kalkes auf Pfeffermünzöl, Wachholderöl, Kopaivaöl, Lavendelöl, Citronöl, Thymianöl, Rautenöl, Sadebaumöl, Sternanisöl, Estragonöl, Rosmarinöl, Bergamottöl, wird unter denselben Verhältnissen, wie beim Terpenthinöl, Chloroform gebildet.

2. Wird eine Mischung von 100 Theilen Chlorwasserstoffsäure, 25 Mangansuperoxyd und 6 Terpenthinöl destillirt, indem man, ehe das Kochen beginnt, von Zeit zu Zeit umrührt, so erhält man ein saures Wasser und eine klebrige gelbe Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser und von schwach gewürzhaftem Geruch ist. Es entwickelt sich während der Einwirkung kein freies Chlor.

Wenn man, um dieses Product zu reinigen, es zu destilliren versucht, so zersetzt es sich, und bringt fast dieselben Erscheinungen hervor, welche das von Deville erhaltene Terpenthinölchlorür $C_{20}H_{12}Cl_4$ darbietet. Der Siedepunkt steigt schnell bis auf 240°; dann entwickeln sich einige Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, welche sich in dem Maasse, als das Thermometer steigt, vermehren. Sie waren bei 270° so reichlich, dass ich die Arbeit unterbrechen musste. In der Retorte blieb eine schwarze dicke Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten fest wurde. Das Merkwürdige bei der Destillation dieser Flüssigkeit ist, dass sie bei den verschiedenen Veränderungen der Operation verschiedene Farben, gelbe, grüne, blaue, indigblaue und endlich braunschwarze auftreten. Der Mangel an Gleichartigkeit dieser Substanz verhinderte mich, sie einer genauern Analyse zu unterwerfen. Aus Allem werde ich indessen zur Meinung veranlasst, dass sie mit dem durch Einwirkung von Chlor auf Terpenthinöl direct erhaltenen Terpenthinölchlorür identisch ist.

3. Der unterbromigsaure Kalk lieferte mir bei der Einwirkung auf Terpenthinöl ein dem ganz entsprechendes Product, welches der unterchlorigsaure Kalk gab.

Gelöschter Kalk wird mit Wasser zu einem halbflüssigen, vollkommen homogenen Brei angerührt. Man fügt so lange unter beständigem Umschütteln Brom hinzu, als noch die eigenthümliche Farbe desselben verschwindet. Die Masse erhitzt sich während der Operation und verdickt sich gleichzeitig; es wird

alsdann eine hinreichende Menge Wasser hinzugesetzt, um dem Ganzen die ursprüngliche Consistenz wiederzugeben.

Zu dieser Mischung wird die Hälfte des angewandten Kalkes an Terpenthinöl zugefügt und tüchtig umgeschüttelt, um das Oel in der Masse vollkommen zu emulsioniren. Das Ganze wird in eine Retorte gebracht und erhitzt. Es beginnt bald eine lebhafte Reaction, welche indessen weniger heftig ist als bei dem Chlorür; es entwickelt sich Kohlensäure, und es destillirt eine schwere, ätherartig riechende Flüssigkeit nebst Wasser über. Dieses rohe Product wird durch einige fractionirte Destillationen rectificirt, und man erhält eine Flüssigkeit, welche in allen Eigenschaften die grösste Analogie mit denen des Bromoforms darbietet.

4. Einige mit verschiedenen andern ätherischen Oelen angestellte Versuche lieferten mir den vorigen gleiche Resultate. Dieses veranlasst mich zu glauben, dass das Bromoform eben so wie das Chloroform constante Producte der Einwirkung der unterbromigsauren und unterchlorigsauren Salze auf alle ätherische Oele sind. Ich werde später die numerischen Resultate, welche ich durch die Elementaranalyse dieser Substanzen erhalten habe, mittheilen.

---

## XXXV.

# Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser.

Von

***A. Loir.***

*(Compt. rend. XXXIV, 14. 547.)*

*(Auszug.)*

*Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.* Wird Schwefelwasserstoff in unter Wasser befindliches Chloroform geleitet, so bildet sich in kurzer Zeit ein reichlicher, krystallinischer, weisser, flüchtiger Niederschlag, von sehr unangenehmem stark knob-

lauchartigen Geruch. Das Chloroform verschwindet vollkommen, wenn das Gas hinreichend lange hindurch geleitet und die Flüssigkeit stark umgeschüttelt wird. Die Gasleitungsröhre verstopft sich oft. Nebenproducte werden nicht gebildet. Wenn Chloroform in eine Kältemischung gestellt und mit trocknem Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so bilden sich nur unbedeutende Mengen des krystallinischen Körpers, welcher ohne Zweifel wegen unvollkommenen Austrocknens des Gases und der Apparate gebildet wird; fügt man aber Wasser hinzu, so erzeugt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der krystallinische Körper sofort. Die vollkommen ausgebildeten Krystalle sind vierseitige, flache verlängerte Prismen, deren Base gegen die Kanten geneigt ist.

Dieser Körper kann sehr hart werden und dichte Massen bilden, wenn die Temperatur erlaubt, ihn längere Zeit zu pressen. Er ist sehr flüchtig. Der Luft ausgesetzt verschwindet er allmählich. In ein Glas gebracht sublimirt er nach dem obern Theil des Gefässes. Die Krystalle gruppiren sich zu schönen Verzweigungen und verändern ihre Stelle beim Temperaturwechsel. Sein Geschmack ist frisch, lauchartig, alsdann brennend; ähnlich wie Chloroform. Er ist schwerer wie Wasser und verändert die Reagenspapiere nicht; er schmilzt bei der Wärme der Hand und erstarrt von Neuem unter Nullgrad; er brennt leichter als Chloroform. Er zersetzt sich leicht, wenn man ihn trocknen will.

Es ist mir bis jetzt sehr schwer gewesen, ihn bei verschiedenen Operationen identisch zu erhalten. Da man ihn nur durch Pressen vom anhängenden Wasser befreien kann, so enthält er noch mehr oder weniger davon. Demnach habe ich auch noch nicht genau seine Formel, besonders die Anzahl der Wasseraequivalente, welche sich mit dem Chloroform und Schwefelwasserstoff vereinigt haben, bestimmen können.

Die Analyse zeigt, dass das Chloroform und der Schwefelwasserstoff sich zu gleichen Aequivalenten zu dieser Verbindung vereinigt haben.

*Selenwasserstoff.* Die Bereitung der mit Selenwasserstoff dargestellten Verbindung ist dieselbe, wie die des vorigen Körpers; ihre Eigenschaften sind analog.

Seiner Bildung, seines Ansehens und seiner Reaction zu-

folge scheint dieser Körper dieselbe Zusammensetzung wie der vorige zu haben. Aus Mangel an Material konnte ich seine Analyse nicht ausführen.

---

# XXXVI.
# Notizen.

### 1) *Ueber im Glase enthaltene Krystalle.*

Bei dem krystallographischen Studium der Silikate wurde Leydolt (*Compt. rend. t. XXXIV, 565*) darauf geführt, die zusammengesetzten Mineralien, wie Achate, zur bessern Unterscheidung ihrer Gemengtheile der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auszusetzen. Der krystallisirte Quarz bleibt unberührt, und bildet Erhabenheiten auf der Fläche des Achates, so dass man, mittelst galvanoplastischen Verfahrens von dieser erhabenen Zeichnung eine vertiefte Copie machen und von dieser Abzüge nehmen kann, welche Radirungen gleichen, und die mit einer Genauigkeit, welche der Grabstichel niemals erreichen kann, die ganze innere so verschiedene und oft so complicirte Bildung der Achate wiedergeben.

Als der Verf. auf dieselbe Weise mit Glas verfuhr, war er erstaunt zu sehen, dass das Glas kein homogener Körper ist, wie auch übrigens seine chemische Zusammensetzung sein mag. Alle Gläser, welche er sich verschaffen konnte, enthielten eine grössere oder geringere Menge vollkommen deutlicher regelmässiger und durchsichtiger Krystalle, welche in der amorphen Substanz eingeschlossen sind. Um sie sichtbar zu machen, hat man nur nöthig, eine Glasplatte der Einwirkung von mit Wasserdampf vermischtem Fluorwasserstoffgas auszusetzen. Die Operation wird unterbrochen, wenn die Krystalle in Folge der Auflösung des amorphen ungebundenen Theiles, welcher in der Regel löslicher ist als jene, blossgelegt worden sind; die so erhaltenen Zeichnungen können auf galvanoplastischem Wege vervielfältigt werden.

Die Operation bietet keine Schwierigkeit dar: man hat nur nöthig, die Glasplatte unter einer gewissen Neigung in die Mischung selbst von Schwefelsäure und Flussspath, welche zur

Darstellung der Fluorwasserstoffsäure dient; hineinzulegen, so dass ein Theil der Platte in die Flüssigkeit hineinreicht und ein anderer darüber hinaus ragt. Die Krystalle werden alsdann über der Trennungslinie an der der Flüssigkeit zugewendeten Seite der Platte sichtbar.

Diese Krystalle zeigen sich auf der innern Fläche der Gläser, in denen man sehr schwache Fluorwasserstoffsäure aufbewahrt hat; alsdann sind sie aber von abgebrochnen Linien und concentrischen Ringen begleitet, welche denen des Achates ähnlich sind.

Man kann diese Krystalle in den verschiedenen Phasen ihrer Bildung in den Hohofenschlacken verfolgen, und ich habe mich so überzeugt, dass ihre Zahl und ihre Entwicklung wesentlich von dem mehr oder weniger schnellen Erkalten der Masse abhängt.

Uebrigens giebt es natürliche, vollkommen gebildete, reine und durchsichtige Krystalle, welchen eben so wie dem Glase die Homogenität abgeht, wenn sie der Einwirkung der verschiedenen Lösungsmittel unterworfen werden.

---

### 2) *Analyse des Gersdorff'schen würfelförmigen Nickels.*

(Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch.)

Die nachstehende Analyse des Gersdorff'schen Nickels in Würfelform von Thalhof wurde von J. J. Pohl im J. 1846 ausgeführt. Drei Bestimmungen ergaben:

| | Bestimmung. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 1,260 | 1,330 | 1,284 |
| Antimon, Arsen | 8,050 | 7,966 | 7,913 |
| Kupfer | 0,145 | 0,205 | 0,169 |
| Nickel | 69,160 | 67,947 | 67,850 |
| Eisen | 21,150 | 21,273 | — |
| Kobalt | 0,281 | 0,220 | — |
| Schwefel, Kohle | Spuren | Spuren | Spuren |
| Summe | 100,046 | 98,941 | |

Hieraus folgt die mittlere procentische Zusammetzung des rohen Nickels in Würfelform von Thalhof zu:

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 1,291 |
| Antimon } Arsen } | 7,976 |
| Kupfer | 0,173 |
| Nickel | 68,319 |
| Eisen | 21,211 |
| Kobalt | 0,250 |
| Schwefel, Kohle, Feuchtigkeit und Verlust | 0,780 |
| Zusammen: | 100,000 Theile. |

---

### *3) Passiver Zustand des Meteoreisens.*

Folgende interessante Thatsachen sind von Wöhler (Pogg. Ann. LIV, 448) über das Meteoreisen mitgetheilt:

Das meiste Meteoreisen ist im sogenannten passiven Zustande, d. h. es reducirt aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kein Kupfer, ausser wenn es darin mit gewöhnlichem Eisen berührt wird oder wenn man zur Lösung einen Tropfen Säure setzt. Wird das reducirte Kupfer abgefeilt, so kommt eine neue passive Fläche zum Vorschein und kein passives Meteoreisen kann durch Abfeilen activ gemacht werden. Dass die Passivität nicht etwa durch die Säure bei Erzeugung der Widmannstätt'schen Figuren hervorgebracht ist, beweisen Stücke, die nie mit Salpetersäure in Berührung kamen.

Als Unterscheidungsmittel für Meteoreisen kann die Passivität nicht dienen, denn es giebt auch actives Meteoreisen. Passiv sind: das Pallas'sche, das von Braunau (1847), Schwetz, Bohumilitz, Toluca, Green-County (N.-Am.), Red-River und vom Cap; activ: das von Lenarto, Chester-County, Rosgata, Mexico, Senegal und das schon geschmiedete von Bitburg.

Das Meteoreisen von Agram, Arva, Atacama und Burlington (N.-Am.) reduciren erst Kupfer, nachdem sie längere Zeit mit der Kupferlösung in Berührung waren.

Die Passivität scheint weder mit dem Nickelgehalt, noch mit der Eigenthümlichkeit, beim Aetzen regelmässige Zeichnung zu bekommen, in Verbindung zu stehen; denn das Eisen von Lenarto, welches 8,45 p. C. Nickel und 0,66 p. C. Kobalt enthält, giebt beim Aetzen die schönsten Figuren; eben so das von Rosgata. Andererseits giebt das Eisen von Green-County mit einem Nickelgehalt von 19 p. C. keine Figuren. Auch zeigte sich,

dass eine künstlich dargestellte Legirung von Eisen und Nickel, die beim Aetzen damascirte Oberfläche bekam, activ war.

Ob dieser Zustand ursprünglich allem Meteoreisen, wenn es auf der Erde ankommt, eigenthümlich ist und erst, wie es bei den activen Arten geschehen sein könnte, im Verlauf einer gewissen, vielleicht sehr langen Zeit vergeht und welche wahrscheinliche Vermuthung man überhaupt von dem Grunde dieser Erscheinung haben kann, darüber müssen ausgedehntere Versuche und Beobachtungen Aufschluss geben.

---

### 4) *Trennung von Brom und Jod.*

O. Henry (*Journ. de pharm. et de chim. t. XXI, Avril 1852, 255*) empfiehlt zur Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Jod und Brom in Mineralwässern folgendes Verfahren.

25 bis 30 Liter der Flüssigkeit werden mit einer stark sauren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt; man kann auch zuvor die Flüssigkeit auf drei Viertheile ihres Volumens concentriren, nachdem man zur Bindung des Jods und Broms reines Aetzkali zugefügt hatte. Der durch das Silbersalz entstandene Niederschlag wird gewaschen und dann in ein Gefäss gebracht, welches überschüssige Zinkfeile und verdünnte reine Schwefelsäure enthält. Nachdem die Reduction beendet ist, wird das Silber von der Flüssigkeit, welche schwefelsaures Zinkoxyd, Chlor-, Brom- und Jodzink enthält, abfiltrirt. Ein Theil der Flüssigkeit wird in einem schmalen Glase mit Stärkelösung, der andere Theil mit Schwefeläther vermischt; zu beiden Theilen setzt man Chlorwasser und schüttelt; in der einen Flüssigkeit scheidet sich blaue Jodstärke ab, in der andern wird der Aether durch Brom gelb oder orange gefärbt.

Zur quantitativen Bestimmung des Jods wird die Jodstärke gewaschen, mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gerieben, mit Salpetersäure erhitzt und dann mit Wasser, mit Ammoniak und nochmals mit Wasser ausgewaschen, wonach das Jodsilber getrocknet und gewogen wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Broms wird der bromhaltige Aether mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Sil-

beroxyd geschüttelt. Das gebildete Bromsilber wird gewaschen, getrocknet und gewogen.

---

### 4) *Ueber das Vorkommen der Caprin- und Caprylsäure in einigen Fuselölen.*

Von Th. Rowney.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol.* 5, *p.* 22.)

Der Verf. hat in einem frühern Aufsatz*) die Anwesenheit der Caprinsäure in dem Fuselöl einiger schottischen Brennereien nachgewiesen und zugleich angedeutet, dass er noch eine andere Säure in dem Destillationsrückstande bemerkte, die nur in sehr geringer Menge vorhanden war. Er hat nur den Theil des Rückstandes, welcher zwischen 190° und 220° C. übergegangen, mit starker Kalilauge gekocht und die Lösung durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die Säure als ölartiger Körper abschied. Sie wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen, an Ammoniak gebunden und das Ammoniaksalz durch Chlorbarium gefällt. Aus der Lösung des Barytsalzes setzte sich zuerst caprinsaure Baryterde in Krystallen ab, alsdann bei weiterer Concentration das Barytsalz der gesuchten Säure, welches umkrystallisirt und der Analyse unterworfen, sich als caprylsaure Baryterde auswies. Denn es wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | Mittel | berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | 45,24 | 45,31 | — | — | — | 45,28 | 45,37 |
| $H_{15}$ | 7,28 | 7,42 | — | — | — | 7,35 | 7,09 |
| $O_3$ | — | — | — | — | — | — | 11,34 |
| $\dot{B}a$ | — | — | 36,24 | 36,12 | 36,04 | 36,13 | 36,20 |

Ob Caprin- und Caprylsäure in den Fuselölen als Amyl- oder Aethylverbindungen vorhanden waren, konnte nicht ermittelt werden, denn es zeigte sich kein constanter Kochpunkt bei der Destillation.

---

*) S. d. J. LIV, 211.

## 6) *Ueber die Verbindungen der Baumwolle mit den Alkalien.*

Von J. H. Gladstone.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V*, 17.)

Die schönen Resultate, welche Mercer durch Behandlung der Baumwolle mit einer kalten Natronlauge erlangte, sind durch die grosse Industrieausstellung zur Kenntniss des Publicums gekommen; aber die chemische Verbindung ist bis jetzt noch nicht näher erforscht.

Die mit Natron behandelte (*sodaed*) Baumwolle lässt alles Alkali fahren, wenn sie mit reinem Wasser gewaschen wird, und diess Product (*mercerisirte* Baumwolle) ist nicht nur mehr zusammengezogen, so dass grobe Fabrikate das Ansehen der feinen bekommen, sondern es zeigt auch nach dem Färben mehr als gewöhnlich glänzende Farben.

Wenn man die mit Natron behandelte Baumwolle mit absolutem Alkohol wäscht, so nimmt dieser das überschüssige Alkali auf und die mit der Cellulose verbundene Menge bleibt gebunden. Auf diese Weise konnte man die Verhältnisse, in welchen beide Stoffe sich vereinigen, ermitteln. Am besten arbeitet man mit einer Natronlauge von 1,342 spec. Gew. und heissem Alkohol von 0,825 spec. Gew. Ein Eintauchen von 10—30 Minuten ist hinreichend; längere Zeit und concentrirtere Lauge scheinen theilweise Zersetzung und Lösung der Cellulose zu bewirken. Ein Stück Calico von 4 □Z. war nach der Behandlung auf 3 □Z. eingeschrumpft.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt: die getrocknete und gewogene Baumwolle, nach dem Eintauchen abgepresst und mit Alkohol gewaschen, wurde getrocknet und gewogen, dann das Natron durch Wasser ausgeschieden und als schwefelsaures Salz bestimmt. Fünf Versuche gaben folgendes Resultat:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 100 Th. Baumw. nahmen an Gewicht zu um | 13,2 | Th. u. enthielten | 9,31 Na. |
| 2. | 100 „ „ „ „ „ „ „ | 16,05 | „ „ „ | 10,30 „ |
| 3. | 100 „ „ „ „ „ „ „ | 11,2 | „ „ „ | 10,34 „ |
| 4. | 100 „ „ „ „ „ „ „ | 14,8 | „ „ „ | 9,07 „ |
| 5. | 100 „ „ „ „ „ „ „ | 17,05 | „ „ „ | 9,41 „ |
| | | | Im Mittel | 9,68 |

Obwohl die Gewichtszunahmen auf 100 Th. Baumwolle sehr variiren, so ist doch der Natrongehalt ziemlich übereinstimmend

und entspricht 1 Atom $\dot{N}a$ auf $C_{24}H_{20}O_{20}$, welche der Rechnung nach 9,65 p. C. erfordern. Die ungleichen Gewichtszunahmen haben ihren Grund in der starken Hygroskopie der Verbindung.

Dass die Baumwolle durch das Natron eine bedeutende Veränderung erfahren hat ist klar, und wahrscheinlich ist es nur eine physikalische, die, wie das Mikroskop zeigt, in einer Aufschwellung der Zelle der Breite nach (daher das bessere Färbungsvermögen) und einer Contraction der Länge nach besteht, nicht eine chemische; denn die *mercerisirte* Baumwolle giebt mit Schwefel- und Salpetersäure Schiessbaumwolle und schrumpft bei einer Behandlung mit Natronlauge wieder etwas ein.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich also, dass Cellulose sich mit Natron verbinden kann, und zwar je nach der Stärke der Lauge in wechselnden Mengen,*) keinenfalls aber in grössern Mengen als 1 Atom Natron auf $C_{24}H_{20}O_{20}$, und dass Wasser die Verbindung in die ursprünglichen Bestandtheile wieder zerlegt. Aehnlich ist es auch mit Kali der Fall. Ein Calicostück von 14,5 Grm. Gewicht und 3 □Z., in eine sirupsdicke sehr starke Kalilauge getaucht und mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. gewaschen, schrumpfte zu 2,7 □Z. ein, wog 17,14 Grm. und hatte 14,27 p. C. $\dot{K}$ aufgenommen. Für die Zusammensetzung $\dot{K}C_{24}H_{20}O_{20}$ fordert die Rechnung 14,59 p. C. $\dot{K}$.

---

### 7) *Ueber Dr. Keller's vorgebliche Darstellung der Metacetonsäure aus Kleie und Leder.*

Von R. W. Forster.

(*Quarterly Journ. of the Chem. Soc. V*, 28.)

Als der Verf. auf dieselbe Weise wie Keller Kleie und Abschabsel von Häuten mit kohlensaurem Kalk der Gährung unterwarf und dann die Producte auf die nämliche Weise untersuchte, erhielt er im Destillat keinen Buttersäureäther,**) und

*) Mehrere Versuche mit schwächerer Lauge sind hier nicht angeführt. D. Red.

**) In seiner Abhandlung über diesen Gegenstand (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII, 205) sagt auch Dr. Keller nichts von der Bildung des Buttersäureäthers. Anm. d. Red.

als er den trocknen Rückstand mit Schwefelsäure destillirte, auch keine Essig- und Metacetonsäure. Vielmehr liess sich aus dem letzten Destillat ein Barytsalz darstellen, welches 65,5 p. C. Baryt enthielt und Silbersalze sehr schnell reducirte. Das Hauptproduct der Destillation scheint demnach Ameisensäure zu sein.

---

### *8) Ueber die Zusammensetzung der Excremente der Fledermäuse.*

Von L. R. Le Canu.

(*Journ. de pharm. et de chim. t. XXI, April* 1852, 276.)

In der Grotte von Arudy bei Eaux-Bonnes, welche einer grossen Menge von Fledermäusen zum Aufenthalt dient, sind von diesen Thieren Excremente abgelagert, die ich der Untersuchung unterwarf.

Die feuchte, braune Masse, welche von mehr aromatischem als stinkendem und etwas ammoniakalischem Geruch ist, wurde im Wasserbade getrocknet; sie zeigte eine blättrige Textur. Unterm Mikroskop bemerkte man runzliche, narbige Fäden und farblose durchsichtige und gelbbraune undurchsichtige, durchscheinende Häute; diese waren von dichtem Gewebe, jene aus Schläuchen gebildet, welche zuweilen mit Haaren besetzt waren.

Der eine Theil wurde geglüht, der andere Theil nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt.

*Die geglühte Menge* lieferte 14 p. C. pulverförmige Asche, sie war fast weiss und enthielt 2 p. C. eines Gemenges von Carbonat, Sulphat, Chlorür, grösstentheils von Kali, denn ihre verdünnte Lösung wurde durch saures Platinchlorid gelb gefällt; 8 p. C. erdige Carbonate und Phosphate, mit Spuren von Thonerde und Eisenoxyd und 4 p. C. Kieselsäure.

Der grössere Theil der kohlensauren Erden musste von den Ausschwitzungen der Wände der Grotte herrühren, in welchen sich Incrustationen zeigten.

#### *Der den Lösungsmitteln unterworfene Theil.*

1. Kochender Aether löst 2 p. C. eines Fettes, welches neutral, fest, farblos ist, unter 100° schmilzt, sich auch reichlich in kaltem Aether und in kochendem absoluten Alkohol löst, aus

dem es beim Erkalten zum Theil in undurchsichtigen Flocken abgeschieden wird, die aber in Alkohol von 89 p. C. selbst beim Kochen fast unlöslich ist; ausserdem ein anderes bei der gewöhnlichen Temperatur flüssiges Fett, das aber in absolutem und Alkohol von 89 p. C. löslich ist.

2. Mit Alkohol von 89 p. C., dann mit Alkohol von 52 p. C. behandelt, werden 6 p. C. von Chlorwasserstoffammoniak, schwefelsaurem Alkali, von einem Alkalisalz mit organischer Säure (wahrscheinlich rührte von dieser das Carbonat in der Asche her), und etwas organischer Substanz gelöst.

3. Kaltes destillirtes Wasser löst Spuren von Salzen und organischen Stoffen; diese sind geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, bei allen Temperaturen unlöslich in concentrirtem oder schwachem Alkohol.

4. Kochendes destillirtes Wasser löst 2 p. C. einer neutralen thierischen Substanz, welche in Alkohol unlöslich und nicht fähig ist, eine Gallerte zu bilden.

5. Destillirtes Wasser, welches $^1/_{20}$ Aetzkali enthält, löst beim Kochen 59 p. C. einer stickstoffhaltigen Substanz, welche in concentrirtem und schwachem Alkohol, in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, in Ammoniak etwas löslich, in etwas kalihaltigem Wasser selbst in der Kälte reichlich löslich ist, aus welcher Lösung sie durch Schwefelsäure und Salpetersäure wieder gefällt wird; sie ist vielleicht nur Albumin. Unglücklicher Weise hatte ich es vernachlässigt, die ursprüngliche Substanz mit kaltem Wasser zu behandeln, ehe ich sie eintrocknete.

Es war mir unmöglich, Harnsäure aufzufinden.

6. Wasser, welches mit einem Fünftel seines Volumens Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, löst die Phosphate und die Basen der kohlensauren Erden.

Der von allen löslichen Stoffen befreite Rückstand betrug 30 p. C. von der angewandten Masse. Man bemerkte noch in ihm die Membranen und die Fasern, die in der ursprünglichen Masse zu sehen waren: es war nur die Farbe und der grössere Theil der Haare verschwunden.

Ich glaube, dass dieser Rückstand wesentlich aus dem Skelett der Insekten gebildet wird, vnn denen sich die Fledermäuse ernähren.

*9) Ueber die Phosphorsäure im normalen Menschenharn.*

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure macht Dr. D. Breed (*Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 224*) durch eine titrirte Lösung von Eisenchlorid, welche er tropfenweise zu dem neutralen oder schwach mit Essigsäure versetzten Urin hinzufügt. War letzterer schon alkalisch und dadurch phosphorsaure Salze ausgeschieden, so fügt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, bis sich die Phosphate gelöst haben und dann essigsaures Natron.

Der Gehalt an Phosphorsäure in dem Harn eines gesunden Menschen, der eine gleichförmige Lebensweise führt, ist ziemlich constant. Man fand im Durchschnitt in 1000 C. C. Urin 2,317 Grm. Phosphorsäure. In 24 Stunden wurden gewöhnlich 1610 C. C. entleert, also 3,732 Grm. Phosphorsäure weggeführt.

Eine Person, welche 3 Pinten Wasser täglich trank, entleerte in 24 Stunden 2056 C. C. Urin, welcher 4,228 Grm. Phosphorsäure enthielt.

Eine andere Person, welche die Hälfte ihres gewöhnlichen Verbrauchs an Flüssigkeit zu sich nahm, entleerte in 24 Stunden 988 C. C. Urin mit 4,015 Grm. Phosphorsäure.

In Bezug auf die Aussonderung am Tage und in der Nacht stellten sich folgende Thatsachen heraus:

Bei gewöhnlicher Lebensweise wurden am Tage in 24 Stunden 1854 C. C. mit 4,234 Grm. und in der Nacht 1748 C. C. Urin mit 4,831 Grm. Phosphorsäure ausgesondert.

Eine Person, die viel Wasser trank, entleerte während 24 Stunden der Nacht in 1000 C. C. Urin 1,755 Grm., am Tage in derselben Menge 2,130 Grm. Phosphorsäure. Eine andere, welche sehr wenig Wasser trank, in 1000 C. C. Tagesharn 3,599 Grm., in 1000 C. C. Nachtharn 3,979 Grm. Phosphorsäure.

Vor dem Mittagsessen enthielten 1000 C. C. Harn 2,239 Grm. Phosphorsäure, nach dem Mittagsessen 3,745 Grm. Aehnliche Unterschiede, wie oben angeführt, ergaben sich bei Personen, die viel oder die wenig Wasser tranken.

### *10) Ueber die chemische Zusammensetzung einiger arabischen Farben des 15ten Jahrhunderts, aus der Alhambra.*

J. Persoz und Ed. Collomb (*Compt. rend. XXXIV, No. 14, 544*) untersuchten einige Farben, welche die innern Verzierungen der Säle der Alhambra in Spanien schmückten, und, obwohl sie aus dem 15ten Jahrhundert, aus der Zeit der maurischen Herrschaft herrührten, gut erhalten waren.

Zur Analyse der blauen Farbe wurde der grössere Theil des anhängenden Gypses entfernt und zur Trennung der fetten oder wachsartigen, die Farbe begleitenden Substanz mit concentrirter Essigsäure und mit Alkohol behandelt. Die Farbe erhielt durch diese vorläufige Behandlung einen lebhaften Ton; bei der Behandlung mit concentrirter Kalilauge erlitt sie keine Veränderung. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde sie augenblicklich entfärbt; es zeigte sich ein flockiger, gallertartiger Rückstand, und Schwefelwasserstoff wurde frei. Diese Farbe war demnach Ultramarin.

Die grüne Farbe war aus Ultramarin und einer gelben Farbe zusammengesetzt, welche organischer Natur, vielleicht ein Lack war, den man wegen der geringen Menge des Materials nicht näher bestimmen konnte.

Die rothe Farbe wurde beim Erhitzen dunkelroth; mit Eisenfeile erhitzt liessen sich kleine Quecksilberkügelchen erkennen. Diese rothe Farbe war Zinnober.

---

### *11) Magnetisches Schwefeleisen von Gap Mine in der Grafschaft Lancaster (Pennsylvan.).*

Bei der Analyse eines schwarzgrauen Minerals mit metallischem Glanz, welches deutlich magnetische Polarität und ein spec. Gew. = 4,193 besass, fand Boye folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

| | |
|---|---|
| Eisen | 41,34 |
| Nickel | 4,55 |
| Kupfer | 1,30 |
| Blei | 0,27 |
| Schwefel | 24,84 |
| Kieselsäure u. unlösl. Silicate | 25,46 |
| Thonerde | 1,70 |

Die Quantität Schwefel, welche mit dem Eisen verbunden ist, würde dem niedrigsten Schwefeleisen, FeS, entsprechen.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 249.)

---

### 12) *Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber.*

Das von Poggendorff (Ann. LXXV, 342) angegebene Verfahren, auf galvanischem Wege Chlorsilber zu zersetzen, hat Brunner (Poggend. Ann. LXXXV, 462) folgendermaassen modificirt:

Das ausgewaschene Chlorsilber wird in eine Schale aus Silber, Platin oder Kupfer gebracht, welche auf der äussern Fläche bis auf einen kleinen Fleck am Boden mit Wachs überzogen ist. Mit dieser unbedeckten Stelle wird die Schale auf eine Scheibe amalgirten Zinks gesetzt, welche sich in einem Thongeschirr befindet. Man übergiesst diese Vorrichtung mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser, so dass dieses die Metallschale ausfüllt und über die Ränder derselben übersteht. Nach 24—48 Stunden ist die Reduction vollendet. Man zieht das etwa nicht zersetzte Chlorsilber durch Ammoniak aus dem schwarzen Pulver aus und bekommt auf diese Weise ein vollkommen reines Silber.

---

### 13) *Gewinnung des molybdänsauren Ammoniaks.*

Delffs (Poggend. Ann. LXXXV, 450) benutzt das jetzt häufig im Handel vorkommende molybdänsaure Bleioxyd (Gelbbleierz) unmittelbar zur Darstellung des molybdänsauren Ammoniaks, indem er es zuerst mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um kohlensaure Salze zu entfernen, und hierauf mit stärkerer (von 1,3 spec. Gew.), um das Bleisalz zu zerlegen. Aus der zur Trockne gedampften Masse wird das salpetersaure Bleioxyd mit Wasser ausgezogen, der Rückstand in Ammoniak gelöst und die concentrirte heisse Lösung erkalten gelassen. Hierbei bildet sich, eben so wie beim freiwilligen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung, immer dasselbe Salz in monoklinoëdrischen Prismen, welches zufolge einer quantitativen Untersuchung des Verfassers, indem er es in einem Strome von Wasserstoffgas

glühte und dabei 71,3 p. C.*) blaues Molybdänoxyd erhielt, aus $NH_4O\dddot{Mo} + \dot{H}\dddot{Mo}$ besteht. Diese Zusammensetzung weicht von der Svanberg's und Struve's $(N\dot{H}_4\dddot{Mo}_2) + (N\dot{H}_4\dddot{Mo} + 3\dot{H})$ bedeutend ab, obwohl der krystallographischen Beschreibung nach Delffs dasselbe Salz, wie jene, erhielt und untersucht hat. Aber wenn auch die Zusammensetzung des auf andere Weise, namentlich auf nassem Wege dargestellten blauen Molybdänoxyds $\dot{Mo}\dddot{Mo}_4$ ist, so erheben sich doch gegen die Reinheit des nach Delffs Methode dargestellten einige Bedenken, wenn man den Angaben Svanberg's und Struve's (s. d. Journ. XLIV, 303) Vertrauen schenkt. Und es hätte daher der Gehalt an Molybdänsäure in jenem Salze noch auf andere Weise als durch Berechnung aus dem blauen Oxyd ermittelt werden sollen. W.

---

## 14) *Untersuchung eines Antimon-Minerals aus der Provinz Constantine.*

Von E. Cumenge.

(*Ann. des Min. T. XX*, 81.)

Um den an Antimon gebundenen Sauerstoff zu finden, schlug der Verfasser folgenden Weg ein. Zu einem bestimmten Gewicht $\dot{K}\dddot{Cr}_2$, welches mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure übergossen war, wurde eine bekannte Menge des Minerals zugesetzt und bis zur völligen Zersetzung des $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ gekocht. Das Chlor fing man in einer sauren Auflösung von Chlorbarium auf, durch welche gleichzeitig ein Strom schwefliger Säure geleitet wurde, und aus dem hierbei gebildeten schwefelsauren Baryt wurde das Chlor berechnet. Da die aus einer bestimmten Menge $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ zu erhaltende Quantität Chlor bekannt ist, so war aus dem Deficit die zur Umwandlung des Antimonminerals in $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ verbrauchte Menge Chlor, also auch die des Sauerstoffs, zu berechnen. Aus der Lösung wurde das Antimon als Schwefelmetall gefällt; der Verfasser sagt aber nicht, wie er es quantitativ bestimmt habe.

---

*) Das Atomgewicht des Mo = 46 oder = 575,0 gesetzt.

Das Resultat dieser Analyse war für 100 Theile des Minerals:

| | | nach Abzug der Beimengungen |
|---|---|---|
| Thonige Gangart | 3,00 | |
| Eisenoxyd | 1,00 | |
| Antimon | 62,00 | 63,3 |
| Sauerstoff | 17,00 | 17,4 |
| Wasser | 15,00 | 15,3 |
| | 98,00 | |

Dies entspricht am nächsten der Formel

$$\overset{\cdots}{Sb}_2\ \overset{\cdot\cdot}{Sb}_3 + 15\ \dot{H},$$

diese verlangt aber folgende procentige Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Antimon | 68,00 |
| Sauerstoff | 17,70 |
| Wasser | 14,30 |

Darnach musste bei der Bestimmung des Antimons nicht nur der Verlust von 2 p. C. in der Analyse auf das Antimon kommen, sondern es müsste auch noch ausserdem Antimon verloren gegangen sein. Oder vielleicht hat der Verf. die Zusammensetzung nach einem andern Atomgewicht des Antimons, als das bisher übliche (1612, 9) berechnet.

---

## *15) Ueber eine schnelle approximative Bestimmung geringer Mengen von Eisen, mittelst colorimetrischer Probe.*

Von I. Herapath.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, 27.*)

Diese Methode beruht auf der intensiven Färbung des Eisenschwefelcyanids. Sie ist der Jacquelain'schen Kupferprobe und der Heine'schen Bromprobe ähnlich. Man bereitet sich eine äusserst verdünnte Eisenchloridlösung von bekanntem Eisengehalt und zwar in stufenweiser Verdünnung von $^1/_{1000}$ — $^1/_4$ Gr. und bewahrt diese mit Schwefelcyankaliumlösung versetzten Normallösungen, mit denen die zu untersuchenden Proben verglichen werden sollen, in Röhren von nahe gleichem Durchmesser auf. Die Vergleichung geschieht am sichersten, wenn man ein Blatt weisses Papier hinter die Röhren hält und diese zwischen das Auge und das diffuse Licht.

---

### 16) *Nachweisungen.*

Ueber die *Komensäure,* ihre Salze und Zersetzungsproducte sind von H. How ausführliche Untersuchungen angestellt worden. Edinb. phil. Trans. Vol. XX. Daraus Ann. d. Chem. u. Pharm. Oktbr. 1851.

Das Mineralwasser zu Ruhla am Thüringer Walde ist von Wackenroder analysirt worden. Arch. d. Pharm. März 1852.

Ueber äussere und innere Verhältnisse der gasreichen Thermen zu Nauheim von C. Bromeis, Annal. der Chem. u. Pharm. Febr. 1852.

Ueber das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen von J. Schlossberger, Ann. der Chem. u. Pharm. Febr. 1852.

Gaslampen für den Gebrauch in Laboratorien sind beschrieben worden von A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1852) und von Pohl, Sitzungsberichte der mathemat.-naturwissensch. Classe der K. Akad. d. W. zu Wien 1851, VI. Bd., 5 Heft.

Chemisch-technische Untersuchung der vorzügl. Steinkohlenlager Ungarns von Prof. Nendtwich, ebend. VII. Bd., 3 Heft.

Untersuchung einiger Münzen und Waffen der Alten von J. M. Philipps. Im Auszuge aus Lond. Chem. Soc. Quaterly Journ. in Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1852.

---

## Literatur.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Prof. Dr. Lehmann. Dritter Band, 2. Abtheilung (Schluss). Mit einem vollständigen Register über das ganze Werk. Leipzig, Verlag von Wilh. Engelmann 1852.

Die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues nebst deren Bedeutung für die Praxis. Von Dr. Emil Wolff, Secretär u. Chemiker der ökonomischen Societät zu Leipzig. Zweiter Band: Die Bedeutung der Naturwissenschaft für die Praxis des Ackerbaues. Erste Hälfte: Praktische Düngerlehre. Leipzig, Verlag von Otto Wigand 1852.

---

# XXXVII.

# Ueber den Einfluss des Kohlenwasserstoffgases auf die Vegetation.

Von

*G. L. Ulex.*

Seit Einführung der Gasbeleuchtung hier in Hamburg hat sich mannichfache Gelegenheit dargeboten, den Einfluss des Kohlengases, namentlich auf die Bäume unserer Wallpromenaden zu beobachten, und die traurigen Erfahrungen, die sich dabei herausgestellt haben, machen die Mittheilung derselben, um an andern Orten beim Gasröhrenlegen ähnlichen Schaden zu verhüten, zur Pflicht.

Unsere Alleen, deren Baumreihen etwa 30′ von einander entfernt sind und in deren Mitte die Gasröhren etwa 3′ tief im lockern Erdreich liegen, bestehen vorzugsweise aus Ulmen (*Ulmus campestris*), Linden sind nur wenige vorhanden.

Von diesen gesunden, starken und kräftigen Stämmen erkrankten plötzlich einzelne unregelmässig hin und wieder in den Reihen und starben in kurzer Zeit. Man bemerkte an den erkrankten Bäumen, wie die Rinde unmittelbar oberhalb des Bodens locker ward, und dann in kurzer Zeit sich vom Splint trennte. Dieser letztere war in einem Zustand von Fäulniss befindlich, und dadurch mürbe und schwammig. An vielen Bäumen löste sich die Borke um den Stamm bis zu einer Höhe von 8 — 10 Fuss ab, bei andern weniger oder auch nur stellenweis. Die weissen nackten Stämme der so entrindeten Bäume boten einen traurigen Anblick dar. Grub man die Stämme aus, so fand man die Wurzelfasern weich und verwest, die dünnern und dickern Wurzelverzweigungen mürbe und rothfaul.

Die Bäume, welche diese Erscheinungen zeigten, starben in sehr kurzer Zeit; heute noch gesund, welkte ihr Laub wenige Tage darauf, und ein paar Wochen später waren sie bereits ausgegangen.

Ein ähnliches rasches Absterben von Laubholz-Bäumen in Folge von Verwesen der Wurzeln ist eine Gärtnern und Forstmännern völlig unbekannte Erscheinung.

Man musste daher nach einer ungewöhnlichen Ursache forschen, und nur zu bald fand sich dieselbe. Die Bäume wurden durch Kohlengas vergiftet.

Hierfür sprechen folgende Umstände:

1) Die oben genannten Krankheits-Erscheinungen treten nur da auf, wo Gasröhren liegen, und diese undicht sind.

Auf den Wällen sind viele Stämme, die längere Jahre und bis nach Legung der Röhren in gutem Wachsthum standen, erkrankt und abgestorben, während andere in denselben Baumreihen noch gesund sind.

Vor dem Millernthor erstrecken sich die Gasröhren nur bis zur Kieler Strasse. Auf dieser Strecke, wo die Gasröhren 8 bis 10′ von den Bäumen entfernt liegen, kann man dieselbe Beobachtung wie auf den Wällen machen. In der Fortsetzung dieser Baumreihen bis zur Sophieenstrasse aber sind nur die beiden ersten Bäume zunächst der Kieler Strasse, respective 18 und 26 Fuss von den Gasröhren entfernt, erkrankt; alle übrigen Stämme dagegen sind gesund, was auch von denen an der Eimsbütteler Strasse gilt, wo keine Gasröhren liegen. Aehnliches Verhalten zeigt sich noch an mehreren Orten, am deutlichsten aber in den Alleeen vom Millernthor nach der Elbhalle. In dieser erkrankten plötzlich 9 Alleebäume, und zwar immer die je drei, deren Wurzeln die Bohrstellen der Laternen-Ableitungen am Hauptrohr berührten. Beim Aufgraben der Bäume zeigte sich das Erdreich mit Gas geschwängert, von Undichtigkeiten der Gasröhren herrührend.

In der Reegerbahn vor dem Hause No. 49 gingen 2 Alleebäume unter den vorhin erwähnten Krankheits-Symptomen zu Grunde. Gleichzeitig bemerkte man in dem Keller des Hauses eine so intensive Gasausströmung, dass Seitens der Gas-Compagnie nachgegraben werden musste, und auch eine Lücke gefunden ward.

Gleiche Beobachtungen wurden noch an andern Orten gemacht; überall, wo die Bäume ausgingen, fand sich ein Leck im Gasrohr und das Erdreich mit Kohlengas und empyreumatischen Theilen geschwängert.

2) Die Gegenwart des Kohlengases und des Gastheers war nicht nur beim Herausnehmen der Bäume in der Regel deutlich zu bemerken, häufig war der Geruch so bedeutend, dass er die Arbeiter belästigte. Direct wurde das Gas auf dem Wall zwischen dem Altonaer und Dammthor nachgewiesen, in dem man ein 3 bis 4 Fuss tiefes Loch in die Erde bohrte und dasselbe einige Minuten mittelst des Fusses verschloss. Brachte man dann einen brennenden Spahn an die Mündung des Loches, so entzündete sich die Luft in demselben und brannte mit einem bläulichen Flämmchen von oben nach unten. Als man 2 Flaschen mit der aus dem Bohrloch strömenden Luft anfüllte, fanden sich in der ersten Flasche 26,4 p. C., und in der zweiten 22,7 p. C. an Kohlengas.

3) Obgleich von vorn herein kaum an der Giftigkeit des Kohlengases mit seinen empyreumatischen Theilen, wenn es von den Pflanzen aufgenommen wird, zu zweifeln war, so wurden dennoch Versuche an Topfgewächsen, namentlich Rosen und Fuchsien angestellt, indem man täglich in die Erde der Blumentöpfe Kohlengas einströmen liess. Innerhalb weniger Wochen waren sämmtliche Pflanzen ausgegangen.

Ende 1851 wurden bereits 169 Stämme, meist Ulmen, die auf diese Weise bereits abgestorben, oder im Absterben begriffen waren, in Auction verkauft. Die Handwerker finden bei Verarbeitung des Holzes keinen Unterschied mit dem gesunden, ein Beweis für die rasche Tödtung der Bäume. Wenn dagegen Bäume, ohne Zutritt von Gas, allmählich hinsiechen, wie es in der Esplanade der Fall war, wo sie in einer der Vegetation durchaus ungünstigen Erde standen, oder an bestimmten Theilen des Jungfernstieges, wo man sie durch zu reichlichen Dünger erstickt hatte, da ist auch das Holz afficirt und durch Verwesung mürbe geworden. Herr Ingenieur Westphalen, der mit vieler Aufmerksamkeit von Anfang an die Gas-Krankheit der Bäume, wie er sie nennt, verfolgte und beobachtete, hat seiner Zeit recht instructive Querschnitte kranker Bäume gesammelt,

wo man auf einen Blick die durch Gas vergifteten Stämme von den anderweitig erkrankten unterscheiden konnte.

Die hier am Platze gemachten Erfahrungen stehen übrigens keineswegs so ganz isolirt da, nur scheint es, dass wegen mangelhafter Verbindung der Gasröhren, Undichtigkeiten häufiger als anderswo, wo man mehr Sorgfalt auf das Zusammenfügen derselben verwandte, vorkommen, und dadurch verhältnissmässig mehr Unheil anrichten. Die Verbindung aber ist also beschafft: das eine Ende der Gasröhre ist konisch abgedreht, und diess wird, mit Mennigkitt bestrichen, in die ausgedrehte Muffe der folgenden Gasröhre eingefügt. Anderswo, in Leipzig z. B., haben die Muffen der Röhren einen doppelten Ansatz und werden auf doppelte Weise gedichtet, durch Kalfaterung mit Theersträngen und durch Bleiverguss. Obgleich in diesem letztern Orte die Gasröhren auch in den Promenaden liegen, so hat man dort doch keine Undichtigkeiten und natürlich auch kein Ausgehen der Bäume verspürt. Statt dessen hat man dort die Erfahrung gemacht, wie schädlich das Gaswasser den Vegetabilien ist. In einer Gartenanlage bemerkte man plötzlich ein eigenthümliches Kränkeln und Absterben der Gebüsche, was nur durch eine besondere äussere Einwirkung hervorgebracht sein konnte. Bei der Anwesenheit einer nahe liegenden Gasleitung wurde dieser sogleich alle Schuld aufgebürdet, und es wurden daher Aufgrabungen veranlasst, um den vermeintlichen Leck zu suchen. Während nun einerseits durch den Geruch das Vorhandensein der bekannten empyreumatischen Stoffe nicht zu verkennen war, andererseits die Gasleitung durchaus keine Undichtigkeit ergab, so war zuerst die Lösung des Räthsels schwer, bis sich endlich herausstellte: dass die Arbeiter der Gas-Anstalt aus Nachlässigkeit beim Auspumpen der Siphon's die Flüssigkeit direct in den Garten hatten laufen lassen, während sie sonst in Gefässe hineingepumpt und sofort auf kleinen Wagen fortgeschafft wird.

In Hannover hat man die fragliche Erscheinung noch nicht bemerkt; jedoch liegen dort die Gasröhren sehr entfernt von den Bäumen der Promenade; längs des Bahnhofes aber, wo in unmittelbarer Nähe Gasröhren sich befinden, hat man erst seit Jahresfrist junge Bäume angepflanzt, die bis jetzt noch Alle gesund sind. Auch in Berlin ist man bis zur Zeit davon verschont geblieben, eine Hecke abgerechnet, die in Folge dessen

ausgegangen sein soll. Dagegen klagt man aus Düsseldorf über Zerstörung der Vegetation durch Gas. Die Bäume auf den Boulevards zu Paris haben schon häufig aus derselben Ursache nachgepflanzt werden müssen, und in London sah ich beim Besuch der dortigen Ausstellung, namentlich im Regent-Park eine Anzahl entborkter und abgestorbener Bäume, die den unsrigen von Gas inficirten glichen und in der Nähe der Laternen standen. Auch ist der in Rede stehende Gegenstand in englischen Agricultur-Zeitungen bereits vielfach besprochen, und längst schon hat man dort die Bemerkung gemacht, dass die in der Nähe der Gasröhren befindlichen Gewächse kränkeln und absterben, so wie das Gas die Erde durchdringt. Aehnliche Berichte endlich liegen aus Bordeaux vor.

Diesem zufolge ist es daher unerlässlich, bei Anlage von Gasleitungen die Röhren so fern als möglich von den Anpflanzungen zu legen und dieselben aufs sorgfältigste zu dichten, was ja auch des Gasverlustes wegen mit Interesse der Compagnie Hand in Hand geht.

Hat man gegen diese Bedingungen, wie hier am Platz, gesündigt, so zeigen sich die später anzuwendenden Mittel als höchst ungenügend. Da man sich der enormen Kosten halber zur Erneuerung und Umlegung der Gasröhren noch nicht bequemen will, verstopft man die aufgefundenen Undichtigkeiten der Röhren, nimmt die abgestorbenen Bäume heraus, schafft die Erde fort und, nachdem das 8—9′ im Durchmesser haltende ausgegrabene Loch ein paar Wochen lang ausgelüftet ist, pflanzt man die jungen Bäume in die frisch eingetragene Erde; oft jedoch mit wenig Erfolg; mehrfach sind diese aufs Neue wieder ausgegangen, so dass die Anpflanzung wiederholt werden musste. Und gesetzt auch, sie gedeiht für die Folge, so macht jedenfalls die Unterbrechung der Reihen gleichmässig schöner und kräftiger Stämme durch junge schwache Bäumchen einen störenden Eindruck. Mögen diese Mittheilungen eine geschärfte Aufmerksamkeit auf den beregten Gegenstand hervorrufen und die äusserste Vorsicht bei neuen Gasanlagen veranlassen.

---

# XXXVIII.

# Ueber eine merkwürdige Steinart des mittleren Russlands.

Von

Dr. *C. Claus.*

*Bullet. de St. Petersbourg.*

Ungefähr vor einem Jahre erhielt ich von Herrn Dr. Gutzeit aus Kursk eine Sendung Steinarten aus der dasigen Kreideformation mit der Bitte, diese Steine zu analysiren und ihm die Resultate der Analysen, welche er zu seinen geognostischen Forschungen nöthig habe, mitzutheilen. Er machte mich besonders auf einen braunen Sandstein aufmerksam, welcher in Schichten unter dem Kalkmergel in einem bedeutenden Sandlager zugleich mit fossilen Knochen und Geschieben eines eigenthümlichen Eisenerzes vorkommt. In einer interessanten Brochüre des Ingenier-Hauptmanns V. Kyprianow (**Геологическое обозрѣніе нространства между Ордомъ и Курскомъ, статья** I, aus einzelnen Aufsätzen desselben, welche in den Kurskischen Gouvernements-Zeitungen abgedruckt worden, zusammengestellt. **Неофиц. часть Курскихъ Губернскихъ Вѣдомостей** 1850. No. 6, 7, 8, 9, 11, 12) findet man die geognostischen Verhältnisse dieses Gouvernements, zugleich mit diesem Steine, den er eisenhaltigen Sandstein (**жедѣэистый несчаникъ**) nennt, sehr genau beschrieben. Dieser Stein, welcher zu Strassenpflaster und Fundamenten für Gebäude benutzt wird, und den die Steinarbeiter **самородъ, черный камень** nennen, bildet Schichten von verschiedener, doch geringer Mächtigkeit, von einigen Zollen bis zu $1^1/_2$ Fuss Dicke. Die obere Fläche ist glatt, mit mehr oder weniger trauben- oder nierenförmigen Erhabenheiten; bei einigen Exemplaren besteht sie aus einer dichteren, sehr dünnen, ablösbaren, mit Regenbogen-Farben schillernden Schicht von Perlmutterglanz, während die untere Fläche mehr uneben und weniger glatt ist, und sehr oft in mergelförmige Fortsätze ausläuft, so dass man auf den ersten Blick sich überzeugen kann, dass das Gestein sich aus einer Auflösung stalaktitartig

gebildet haben muss. Seine Farbe ist nicht constant, grau, bräunlich grau, braun, und schwarzbraun. Es ist ziemlich hart und zeigt eine sandig-körnige Bruchfläche. Beim Reiben nimmt es einen unverkennbaren, dem Petroleum ähnlichen Geruch an, der sich beim Auflösen in Säuren besonders stark entwickelt. Zerrieben giebt es ein hellgelblich-graues Pulver, welches sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen erst schwarz, dann aber, beim Glühen an der Luft, wieder weiss brennt. Die Gegenwart organischer Beimengung ist unverkennbar.

Erst während der diesjährigen Sommerferien konnte ich Zeit gewinnen, mich mit der chemischen Analyse der interessantesten Gegenstände der Sendung zu beschäftigen, und jetzt erlaube ich mir, die Resultate meiner Untersuchungen, welche mir nicht ganz unbeachtenswerth zu sein scheinen, der Akademie vorzulegen.

Um eine richtige Vorstellung von der Zusammensetzung dieses Minerals zu gewinnen, darf man es nicht in Pulverform der Analyse unterwerfen, sondern muss kleinere Stücke unpulverisirt in Arbeit nehmen. Beim Uebergiessen mit Salzsäure wird der Stein unter Entwicklung von Kohlensäure in zwei Theile zerlegt. Erstens in einen nahe an 50 p. C. betragenden unlöslichen Antheil, welcher aus zwei Substanzen besteht, nämlich aus einem weissen Quarzsande, der sich als schwererer Körper am Boden des Gefässes ansammelt, und aus einem leichteren, etwas flockigen braunen Niederschlage, welcher den Sand als eine geringe Schicht überdeckt, sich leicht abschlämmen lässt, und das Färbende des Steins enthält. Der Quarzsand wurde nicht weiter untersucht, sondern nur der braune Niederschlag einer weiteren Prüfung unterworfen. Die Menge desselben war gering und betrug nur einige Procente des Steins. Er bestand grösstentheils aus den feineren Theilen des Sandes, gemischt mit etwas phosphorsaurem Eisenoxyde und Kalkerde, einer schwarzbraunen kohleartigen, in Alkalien nicht löslichen Substanz, und aus einem huminartigen Körper, welcher in Alkalien löslich und durch Säuren aus dieser Lösung in Flocken fällbar war. In diesem Niederschlage befand sich die nach Petroleum riechende Substanz. Zweitens in den, in Salzsäure löslichen Antheil, welcher in dieser Lösung eine durchsichtige, gelblich gefärbte Flüssigkeit darstellte, in der Schwefelammonium und

Blutlaugensalz die Gegenwart des Eisenoxydes anzeigten. Aetzammoniak jedoch gab, während die Flüssigkeit farblos wurde, einen vollkommen weissen, etwas schleimigen Niederschlag, der 33 bis 35 p. C. vom Steine betrug. Obige Reaction liess die Gegenwart von Phosphorsäure voraussetzen, daher wurde denn auch dieser Niederschlag einer besonderen Untersuchung unterworfen und erkannt, dass er grösstentheils aus phosphorsaurem Kalke, mit Antheilen von phosphorsaurem Eisenoxyde, phosphorsaurer Magnesia und einer namhaften Menge von Fluorcalcium (bis 5 p. C. des Steins) bestand. Nachdem die phosphorsauren Oxyde mit dem Fluorcalcium durch Ammoniak aus der Lösung entfernt worden waren, konnte durch oxalsaures Ammoniak noch eine namhafte Menge Kalk gefällt werden, und phosphorsaures Natron mit Ammoniak zeigten hierauf noch Spuren von Magnesia an. Neben diesen eben angeführten Bestandtheilen enthält die Lösung noch geringe Antheile von Kali und Natron, welche in einer besonderen Probe auf übliche Weise erkannt wurden.

Eine filtrirte Auflösung des Steins in reiner Salpetersäure zeigte, mit Barytsalzen geprüft, die Gegenwart von sehr wenig Schwefelsäure, mit Silbersalzen eine geringe Spur von Chlor an.

Wurde der gepulverte Stein in einem Platinschälchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt, so entwickelte sich ein stark ätzender, saurer Dampf, der aber das Glas nicht ätzte. Wurden die Versuche in einem Glaskölbchen angestellt, und die Dämpfe hierauf durch eine Glasröhre in Wasser geleitet, so schied sich in dem als Vorlage gebrauchten Probirgläschen sehr viel Kieselsäure ab, welche die ganze Wassermenge geleeartig gestehen machte. Es war also verhältnissmässig viel Fluor vorhanden.

Ueber den Gang der quantitativen Analyse theile ich nur Folgendes mit:

Die Kohlensäure wurde aus dem Verluste bestimmt, welchen das Mineral beim Behandeln mit Salzsäure in dem von Fresenius beschriebenen, zweckmässigen Apparate erleidet. — Stellt man den Versuch bei gewöhnlicher Temperatur an, so entwickelt sich mit der Kohlensäure keine Spur von Kieselflusssäure.

Das Fluor wurde ebenfalls aus dem Gewichtsverluste bestimmt, den der aus der Lösung des Steins durch Ammoniak gefällte Niederschlag erleidet, wenn man ihn nach dem Glühen und Wägen mit Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, hierauf die Salzmasse in salzsäurehaltigem Wasser löst, abermals durch Ammoniak fällt, und sein Gewicht bestimmt. Zur Controle wurde der in der Lösung zurückgebliebene Kalk bestimmt und seine Menge auf Fluorcalcium berechnet. Beide Bestimmungen gaben übereinstimmende Resultate.

Die Phosphorsäure bestimmte ich in dem aus der Lösung des Steins durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage, der alle Phosphorsäure enthält, da noch Kalk in der Lösung bleibt. Dieser Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit der gehörigen Menge Eisenchlorid gemischt, möglichst genau mit Ammoniak gesättigt und dann mit essigsaurem Natron erhitzt. Das hierbei erhaltene basisch-phosphorsaure Eisenoxyd wurde hierauf in Salzsäure gelöst, Weinsäure hinzugethan, mit Ammoniak übersättigt und zuletzt die Phosphorsäure durch Chlormagnesium als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak gefällt.

Das Eisenoxyd wurde ebenfalls aus dem Niederschlage der phosphorsauren Salze dadurch erhalten, dass derselbe mit Essigsäure digerirt wurde, und man den unlöslichen Theil, das phosphorsaure Eisenoxyd, in Salzsäure löste, Weinsäure und Ammoniak hinzuthat und mit Schwefelammonium fällte. Das erhaltene Schwefeleisen wurde zu Eisenoxyd oxydirt und durch Ammoniak gefällt.

Die Alkalien wurden nach Beseitigung aller übrigen Basen durch Barytwasser auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Menge der organischen Substanzen zeigte ein Glühversuch des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes durch den Verlust an.

Mehrere Analysen des Steins gaben folgende Zahlen als Mittelwerthe:

| | | |
|---|---|---|
| Unlöslicher Rückstand; Kieselsand mit 1 p. C. organischer Substanz und Spuren von phosphorsaurer Kalkerde und Eisenoxyd | | 50,00 |
| Löslicher Antheil | Kohlensäure | 3,45 |
| | Phosphorsäure | 13,60 |
| | Kieselsäure | 0,65 |
| | Schwefelsäure | 0,80 |
| | Chlor | Spur. |
| | Fluor | 2,40 |
| | Kalkerde | 21,00 |
| | Calcium (an Fluor gebunden) | 2,58 |
| | Magnesia | 0,65 |
| | Eisenoxyd | 2,20 |
| | Kali und Natron | 1,65 |

*Zusammensetzung des Steins.*

| | |
|---|---|
| Sand und organische Substanz | 50,00 |
| Phosphorsaure Kalkerde | 29,60 |
| Kohlensaure Kalkerde | 7,87 |
| Schwefelsaure Kalkerde | 1,38 |
| Fluorcalcium | 5,01 |
| Kieselerde | 0,65 |
| Magnesia | 0,65 |
| Eisenoxyd | 2,20*) |
| Kali und Natron | 1,75 |
| | 99,11 |
| Verlust | 0,89 |

Diese ungewöhnliche Zusammensetzung veranlasste mich sogleich die Analyse eines fossilen Knochenstücks, das sich in der Sendung vorfand, vorzunehmen. Der Knochen löste sich fast vollständig unter starker Entwicklung von Kohlensäure in Salzsäure auf, und hinterliess nur 1 p. C. einer bräunlichen Substanz, welche aus Sand und einem organischen Verwesungsproducte bestand. Die Lösung enthielt ebenfalls eine geringe Menge organischer Stoffe; sie war vollkommen klar, etwas gelb

*) Obgleich man bei der Analyse das Eisenoxyd als phosphorsaures Salz erhält, so trage ich doch Bedenken, dasselbe als solches im Steine anzunehmen. Berechnet man nämlich das Eisenoxyd als phosphorsaures Salz, so deckt die erhaltene Quantität der Säuren nicht die Menge der Basen, und dieser Umstand zeigt sich in allen einzelnen Analysen, auch in der der fossilen Knochen. Es müsste also Aetzkalk im Fossil vorhanden sein, was nicht angenommen werden darf. Bringt man aber das Eisenoxyd als solches in Rechnung, so wird die ganze Menge des Kalks durch die Säuren vollkommen neutralisirt, und es bleibt nur ein Verlust zur Deckung der geringen Menge Magnesia und Alkalien übrig, der zwar nicht durch die sehr geringe Menge des nicht bestimmten Chlors gedeckt wird, und daher in den unvermeidlichen Fehlern der Analysen seinen Grund hat.

gefärbt und verhielt sich gegen Reagentien ganz so, wie der lösliche Theil des Steins. Dass in der Lösung eine organische Substanz vorhanden war, liess sich daraus entnehmen, dass sie sich beim Eintrocknen und Erhitzen schwärzte und dass ein anderes Probestück des Knochens, in Salpetersäure gelöst, keine klare, sondern trübe Flüssigkeit bildete, aus der sich eine nicht ganz unbedeutende Menge eines flockigen, tiefgelben Niederschlages absetzte, der ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct der in Salzsäure löslichen Substanz war.

Die Analyse des fossilen Knochens ergab in 100 Theilen folgende Bestandtheile:

| | |
|---|---|
| Kieselsand und organische Substanz | 1,00 |
| Kohlensäure | 5,80 |
| Phosphorsäure | 28,25 |
| Schwefelsäure | 1,20 |
| Fluor | 5,99 |
| Chlor | Spur |
| Kalk | 41,70 |
| Calcium (an Fluor gebunden) | 6,37 |
| Eisenoxyd | 3,43 |
| Magnesia | 1,21 |
| Natron | 1,75 |
| | 96,70 |
| Verlust an Wasser u. organ. Stoffen | 3,30 |

*Berechnung der Zusammensetzung in 100 Theilen.*

| | |
|---|---|
| Kieselsand und organische Substanz | 1,00 |
| Phosphorsaure Kalkerde | 71,55 |
| Kohlensaure Kalkerde | 13,35 |
| Schwefelsaure Kalkerde | 2,05 |
| Fluorcalcium | 12,36 |
| Eisenoxyd | 3,43 |
| Magnesia | 1,21 |
| Natron | 1,75 |
| Chlor | Spur |
| | 96,70 |
| Verlust | 3,30 |

*Berechnung der Zusammensetzung der löslichen Theile des Steins auf 100 Theile.*

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 1,30 |
| Phosphorsaure Kalkerde | 59,20 |
| Kohlensaure Kalkerde | 15,74 |
| Schwefelsaure Kalkerde | 2,76 |
| Fluorcalcium | 10,02 |
| Magnesia | 1,30 |
| Eisenoxyd | 4,40 |
| Natron und Kali | 3,50 |
| Chlor | Spur |

Vergleicht man die Analysen der fossilen Knochen mit denen des löslichen Theils unseres Steins, so sieht man, dass sie nur um ein Geringes mehr differiren, als zwei gute Analysen eines und desselben Minerals. Es unterliegt also fast keinem Zweifel, dass dieser Stein sich aus fossilen Knochen gebildet habe, deren Reste noch gegenwärtig in seiner Nachbarschaft vorkommen. Mit grosser Wahrscheinlichkeit kann man daher annehmen, dass eine Auflösung der Knochenerde in kohlensaurem Wasser in den Sand hineingedrungen sei, und beim Verdunsten nach und nach das Cement gebildet habe, das den Sand zum Steine erhärtete. Diese Ansicht wird noch durch das Verhalten des Steins zu Säuren auf eine in die Augen springende Weise unterstützt. Sehr merkwürdig ist es, dass dieses Gestein keine beschränkte, sondern eine bedeutende Verbreitung hat, und sich, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, auf einem Flächenraum von 800 Werst ausdehnt.

Als ich meine Untersuchung über diesen Gegenstand fast beendigt hatte, erhielt ich von Herrn Gutzeit einen Brief, in welchem er mich abermals ersuchte, meine ganze Aufmerksamkeit dem besagten Steine zuzuwenden, weil durch eine Abhandlung des Grafen Keyserling sein Interesse noch mehr angeregt sei. In dieser Abhandlung, welche ich nur durch die Mittheilungen des Herrn Gutzeit kenne, spricht der Graf von einem merkwürdigen Gesteine, welches im Gouvernement Woronesh am Ufer der Woduga vorkommt, und mit demjenigen, welches im Osten und Norden des Gouvernement Kursk angetroffen wird, grosse Aehnlichkeit haben soll, vielleicht dieselbe Bildung ist. Die Analyse dieses Gesteins aus Woronesh ist von Herrn Chodnew in Charkow ausgeführt, und hat folgende Resultate gegeben.

*100 Theile enthalten nach der Analyse:*

40,98 unlöslichen Sand,
1,12 Schwefel,
23,98 kohlensauren Kalk,
31,10 phosphors. Kalk, Thonerde und Eisenoxyd,
2,98 Verlust.

„Phosphorsaurer Kalk ist also — sagt Graf Keyserling — der wesentlichste Bestandtheil des Gesteins. *Knochen mögen*

*das Material dazu geliefert haben;* doch bleibt es eine sehr merkwürdige Thatsache, dass längs dem Nordende des russischen Kreidebeckens, am Fusse der Grünsandperiode, eine nur wenige Zoll dicke Ablagerung vorherrschend aus phosphorsaurer Kalkerde über eine Strecke von 800 Werst sich ausgedehnt hat."

Obgleich Chodnew's und meine Analysen bedeutend von einander abweichen, so glaube ich doch, dass das von ihm untersuchte Gestein mit dem meinigen, wenn nicht identisch, so doch von ähnlicher Bildung sei. Denn die geringe Menge Schwefel, welche in keinem der von mir untersuchten Exemplare vorkam, kann zufällig von geringen Antheilen Schwefelkies abhängig sein. Auch giebt Chodnew nur eine Spur von phosphorsaurer Thonerde an; die im Steine von Kursk nicht vorhanden war. Die Gegenwart des Fluorcalcium und der Alkalien mag von Chodnew übersehen worden sein, weil er, wie mir aus den Details seiner Arbeit ersichtlich ist, keine ganz ausführliche, sondern nur eine allgemeine Analyse angestellt hat. Es wäre daher wünschenswerth, dass Herr Chodnew seinen Stein auf die von mir aufgefundenen Bestandtheile nochmals untersuchen möchte. Zudem ist auch nicht zu erwarten, dass das Gestein, wenn es auch auf ganz gleiche Weise entstanden ist, in allen Localitäten eine ganz gleiche Zusammensetzung habe. Auch meine Exemplare waren nicht alle gleich zusammengesetzt. Das Verhältniss des Sandes zu den löslichen Theilen variirte von 2—4 p. C. Der lösliche Antheil jedoch enthielt immer dieselben Bestandtheile und zwar in sehr constantem Verhältnisse.

Abgesehen von der ungewöhnlichen Zusammensetzung und merkwürdigen Bildungsweise dieses Gesteins, scheint es mir noch in anderer Beziehung unsere ganze Aufmerksamkeit zu verdienen. Dieser Reichthum an phosphorsauren Salzen, welche im Vegetationsprocesse eine so wichtige Rolle spielen, darf nicht unbeachtet bleiben; er kündigt uns das Gestein als werthvolles Düngungsmittel an, dessen Hülfe unsere gegenwärtige Generation zwar noch nicht bedarf, da der Boden des mittleren Russlands noch so überaus ergiebig ist; allein es wird und muss eine Zeit kommen, in der dieser kapitale Boden seine Hülfsquellen erschöpft haben wird, und in der unser verknöcherter Sand ein unschätzbares Kapital werden könnte.

Die übrigen Gegenstände der Sendung, welche grösstentheils aus verschiedenen Exemplaren des eben besprochenen Steins bestand, waren für die chemische Untersuchung nur von untergeordnetem Interesse. Ich theile daher nur die Resultate der Analysen des unser Gestein überdeckenden weissen Kalkmergels und des mit ihm zugleich vorkommenden Eisenerzes mit.

Der Mergel hatte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung.

In Salzsäure unlösliche Bestandtheile:

| | | |
|---|---|---|
| Sand und eisenhaltiger Thon von gelber Farbe | | 60,25 |
| In Salzsäure löslich. | Kohlensaurer Kalk | 30,28 |
| | Schwefelsaurer Kalk | 4,60 |
| | Kohlensaure Magnesia | 1,63 |
| | Eisenoxyd und Thonerde | 1,20 |
| | Alkalien | 1,70 |
| | Chlor und Kieselerde | Spur |
| | | 99,66 |

In 100 Theilen des Eisenerzes, das mehr einer künstlichen Eisenschlacke, als einem natürlichen Eisenerze ähnlich und von dunkelbrauner Farbe war, fanden sich:

| | | |
|---|---|---|
| In Säuren unlöslicher Sand | | 7,00 |
| In Säuren löslich | Kieselerde | 28,85 |
| | Eisenoxyd und Eisenoxydul | 63,75 |
| | Thonerde, Kalkerde u. Phosphorsäure | Spur |
| | | 99,60 |

Die Gegenwart des Eisenoxyduls that sich durch die Reaction der salzsauren Lösung auf Kalium-Eisencyanid und noch dadurch kund, dass sie beim Erwärmen mit Salpetersäure stark aufbrauste und nicht die rein gelbe Farbe einer Eisenoxydlösung sondern eine mehr dunkele, ins grünliche spielende Farbe hatte.

# XXXIX.

# Ueber die oxydirende Wirkung der Osmiumsäure auf organische Körper.

Von

***Alexander Buttlerow,***

Adjuncten bei der Universität zu Kasan.

(*Bullet. de St. Petersbourg.*)

Die Oxydationslehre der organischen Körper hat, besonders in neuerer Zeit, durch viele ausgezeichnete Entdeckungen die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen, daher war es mir von nicht geringem Interesse zu erfahren, wie sich die sauerstoffreiche Osmiumsäure, diese seltene und merkwürdige Verbindung, als Oxydationsmittel verhalte, und welche Oxydationsproducte sie erzeuge.

Im Laboratorium der Kasan'schen Universität hatte ich die nicht häufig vorkommende Gelegenheit, durch die Gefälligkeit des Herrn Prof. Claus mir das Material zur Darstellung einer namhaften Menge dieser Säure zu verschaffen, und Versuche mit einigen organischen Körpern anzustellen. Leider ist aber eine solche Arbeit höchst unangenehm und sogar gefährlich, weil die Säure sehr stark die Augen und Lungen angreift, so dass man gezwungen wird, selbst bei aller möglichen Vorsicht, die Versuche oft einzustellen und sie endlich ganz aufzugeben. Ich theile daher nur die wenigen Fälle mit, welche ich nach Maassgabe meines Vorrathes an Osmiumsäure und der Möglichkeit die Versuche anzustellen zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die zu den Versuchen verwendete Osmiumsäure wurde aus $^1/_2$ Pfunde Osmium-Iridium auf folgende Weise dargestellt. In einem eisernen Cylinder, der durch das Absägen des oberen Theiles eines Quecksilbergefässes hergestellt wurde, schmolz ich das ungepulverte Mineral mit seinem doppelten Gewichte Aetzkali zusammen und steigerte die Hitze bis zum Weissglühen, in welcher ich die Schmelze eine halbe Stunde hindurch erhielt, und hierauf in eine silberne Schale ausgoss. Die erkaltete Masse wurde nun zerstossen und mit destillirtem Wasser übergossen,

welches ruthenium- und osmiumsaures Kali auszog, während Iridiumsäure und Iridiumoxyd mit noch unaufgeschlossenem Osmiumiridium zurückblieb. Die orangenfarbene Lösung der Kalisalze beider Säuren wurde mit einem Heber ausgezogen, und der ungelöste Rückstand nach dem Trocknen mit Salpeter und Aetzkali geschmolzen und die Schmelze ausgezogen. Nach viermaligem Schmelzen war alles Osmium-Iridium aufgeschlossen und in dem schwarzen Rückstande der Iridiumsäure kein unaufgeschlossenes Mineral mehr bemerkbar. Die orangenfarbene Lösung der Kalisalze beider Metallsäuren wurde nun mit Salpetersäure neutralisirt, wobei Rutheniumoxyd gemengt mit etwas Osmiumoxyd als schwarzes Präcipitat niederfiel und das osmiumsaure Kali gelöst blieb. Zu dieser Lösung setzte man einen Ueberschuss von Salpetersäure hinzu und unterwarf sie der Destillation. Hierbei ging eine Flüssigkeit über, bestehend aus in Wasser gelöster Osmiumsäure, Salpeter- und salpetriger Säure und es setzten sich Krystalle von Osmiumsäure in der Vorlage ab, welche aber von den später übergehenden heissen Wasserdämpfen wieder gelöst wurden. Das Destillat wurde nun nach und nach so lange mit Aetzkali versetzt, bis alle saure Reaction verschwunden war, und nun nochmals der Destillation unterworfen. Die auf diese Weise erhaltene wässrige Osmiumsäure war rein und enthielt keine Beimischung von den oben erwähnten Säuren, — sie röthete nicht mehr blaues Lackmuspapier. Auch aus dem Niederschlage des osmiumhaltigen Rutheniumoxydes so wie aus der unreinen Iridiumsäure, wurde durch Destillation mit Königswasser unreine Osmiumsäure erhalten, welche auf angegebene Weise gereinigt wurde. Alle Portionen der gewonnenen Osmiumsäure goss man zusammen und bestimmte ihren Gehalt an wasserleerer Säure durch Fällen eines abgewogenen Antheils der Lösung mit Schwefelhydrogen, und durch Wägung des getrockneten Schwefelosmiums. Dieser Versuch wies 2,9 — 3,0 p. C. Osmiumsäure nach.

Die Osmiumsäure desoxydirt sich bekanntlich sehr leicht durch Berührung mit organischen Substanzen; welche Veränderungen diese jedoch erleiden, das ist bis auf die neueste Zeit gänzlich unbekannt. Es war zu vermuthen, dass die Osmiumsäure bei ihrem grossen Reichthum an Sauerstoff, wie alle Metallsäuren, zu den kräftigsten Oxydationsmitteln gehöre, und

meine Versuche bestätigen diese Voraussetzung, denn die meisten von mir geprüften organischen Substanzen wurden durch dieses Reagens zu Oxalsäure oxydirt. Höchst wahrscheinlich bildet sich während der sehr langsam und wenig energisch fortschreitenden Reaction der Osmiumsäure eine Reihe intermediärer Oxydationsproducte, bevor das Endresultat — die Oxalsäure auftritt; allein es ist mir bisher nicht gelungen, diese intermediären Producte zu gewinnen, weil die Trennung des bei der Reaction sich abscheidenden Osmiumoxydes von den Oxydationsproducten in der Flüssigkeit in dieser Periode so schwierig ist, dass ich keine Mittel ausfindig machen konnte, diese Trennung zu bewerkstelligen. Erst bei den höher oxydirten Producten wird diese Scheidung dadurch möglich, dass man Ammoniak hinzufügt und erwärmt, wobei sich dann die Flüssigkeit von dem Osmiumoxyde durch Filtriren trennen lässt.

Es wurden nur geringe Mengen der zu untersuchenden Substanzen angewendet, nämlich 1 — 4 Gramme, weil die Quantität der mir zu Gebote stehenden Osmiumsäure nicht hinreichte, Versuche in grösserem Maasstabe anzustellen und ich dieselben auf viele Körper auszudehnen wünschte. Zugleich sollten diese Untersuchungen nur qualitative, nicht-quantitative Resultate liefern, überhaupt nur präliminäre Reactionsversuche sein. Die oben angegebene Menge der Substanzen wurde gewöhnlich mit $^1/_2$ bis einem ganzen Liter flüssiger Osmiumsäure in einem Setzkolben so übergossen, dass das Gefäss, so wie die damit verbundene Gasleitungsröhre ganz damit angefüllt war. Hierauf stellte man die Vorrichtung verbunden mit einem mit Quecksilber angefüllten Recipienten an einen warmen Ort zur Reaction, die oft sehr langsam fortschritt und Wochen lang anhielt. Wenn der Geruch nach Osmiumsäure verschwunden war, und sich die ganze Flüssigkeit durch das Ausscheiden des Osmiumoxydes schwarz gefärbt und undurchsichtig geworden war, versuchte man an einer Probe, ob sich das Oxyd durch Anwendung von Ammoniak von der Flüssigkeit trennen liesse; war diess nicht der Fall, so wurde noch mehr Osmiumsäure hinzugefügt und ein grösseres Gefäss dazu verwendet; oder man destillirte einen Theil der Flüssigkeit ab, und ersetzte diesen durch neue Säure. Hatte auch diese ihren Geruch verloren, oder blieb der Geruch nach längerer Digestion bemerkbar, so war gewöhnlich die Oxydation

beendigt und nun liess sich die Flüssigkeit bei Anwendung von Ammoniak, ohne dass das Oxyd, wie es gewöhnlich geschah, durch das Filtrum ging, gut filtriren.

Bei diesen Reactionen entwickelte sich sehr langsam eine nur geringe Menge Kohlensäure, welche leicht an ihrer Eigenschaft, von Alkalien verschluckt zu werden und Kalkwasser zu trüben, zu erkennen war. Da jedoch das Volumen der Flüssigkeit im Verhältniss zur oxydirten Substanz sehr gross war, so blieb der grösste Theil dieses Gases in der Flüssigkeit zurück.

Da die Quantität der vorhandenen Osmiumsäure nicht hinreichte, alle Versuche auszuführen, so verwendete ich das bei denselben gewonnene Osmiumoxyd zur Darstellung neuer Quantitäten von Säure.

Es folgen nun die einzelnen Versuche.

1) 3 Gr. Rohrzucker wurden mit 1 Liter flüssiger Osmiumsäure behandelt. Im Verlaufe von 2 Tagen hatte sich bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Reaction gezeigt, die Flüssigkeit blieb ungefärbt und durchsichtig. Hierauf stellte man die Vorrichtung in einen Ofenschrank, in welchem die Temperatur von 30 bis zu 60° C. stieg. Nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit gefärbt und nach 4 Tagen war sie von dem ausgeschiedenen Osmiumoxyde schwarz wie Tinte geworden; der Geruch nach Osmiumsäure war verschwunden und ein anderer, der der Ameisensäure an die Stelle getreten; die Flüssigkeit reagirte deutlich auf freie Säure. Zugleich hatte sich im Recipienten etwas Kohlensäure angesammelt, welche von Kalilauge gänzlich verschluckt wurde. Die Flüssigkeit liess sich zwar filtriren, allein fast alles ausgeschiedene Osmiumoxyd ging mit durch das Filtrum, weder Gefrieren und Aufkochen der Flüssigkeit noch Hinzuthun von Weingeist konnten eine Trennung derselben vom Oxyde bewerkstelligen. Der durch Destillation entfernte Weingeist zeigte eine saure Reaction, höchst wahrscheinlich veranlasst durch Gegenwart einer Spur Ameisensäure.

Nach dem Erhitzen der Flüssigkeit mit Aetzammoniak war endlich die Trennung des Oxydes, wenn gleich mit einiger Schwierigkeit, durch Filtriren möglich. Sie wurde hierauf mit essigsaurem Bleioxyde gefällt und der dadurch erhaltene Niederschlag auf die gewöhnliche Weise mittelst Schwefelhydrogen zersetzt. Die Flüssigkeit liess sich nur sehr schwer vom Schwe-

felblei abfiltriren, zeigte keine saure Reaction und enthielt keine Kleesäure. Die Reaction bis zur höheren Oxydation war also noch nicht beendigt. Es wurde daher zu dem noch übrig gebliebenen, grösseren Theile der unfiltrirten oxydirten Flüssigkeit ein neuer Antheil Osmiumsäure hinzugefügt und damit so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit nach sechswöchentlicher Digestion noch die Gegenwart freier Osmiumsäure durch den Geruch wahrnehmen liess. 1 Gramm Zucker erforderte gewöhnlich 1 Pfund meiner Osmiumsäure zur vollständigen Oxydation.

Nach Beendigung der Reaction konnte, wie gesagt, das fein zertheilte Osmiumoxyd durch Erhitzen mit etwas Ammoniak leicht abgeschieden und die Flüssigkeit filtrirt werden. Die filtrirte, fast farblose Flüssigkeit von scharfem salzigen Geschmack, reagirte etwas sauer und gab mit Kalkwasser einen Niederschlag. Nach dem Abrauchen derselben wurde ein Salz erhalten, das aus nadelförmigen Prismen bestand, welche sich um einen gemeinschaftlichen Punkt sternförmig gruppirt hatten. Dieses Salz konnte, nachdem es genauer untersucht worden war, leicht als saures, kleesaures Ammoniak erkannt werden. Die Lösung desselben ergab nämlich, mit Bleizucker gefällt, kleesaures Blei, welches mit Schwefelhydrogen zersetzt, Krystalle von reiner Kleesäure lieferte, die eine Gypslösung stark trübten.

Die Mutterlauge, aus der sich das kleesaure Ammoniak krystallisirt hatte, bräunte sich an der Luft; sie wurde daher im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft, und hinterliess eine Salzmasse, welche vom sauren kleesauren Ammoniak verschieden war. Sie konnte möglicherweise zuckersaures Ammoniak enthalten. Ihre Lösung gab mit Bleizucker einen Niederschlag, welcher durch Schwefelhydrogen zersetzt, eine saure Flüssigkeit lieferte, die mit Gypslösung eine geringe Trübung, von Antheilen Kleesäure gab. Die vom kleesauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun fast bis zur Trockne abgeraucht und dann mit Alkohol ausgezogen. Sie enthielt neben Schwefelsäure noch eine organische Säure, die der geringen Menge wegen nicht erkannt werden konnte.

2) Die Reaction der Osmiumsäure auf Kartoffelstärke ist der auf Zucker ganz ähnlich. Kleister aus einigen Grammen Stärke wurde mit einer gehörigen Menge Osmiumsäure gemischt. Auch hier zeigte sich, bei gewöhnlicher Temperatur, nach Verlauf von

2 Tagen keine bemerkbare Reaction. Bei höherer Temperatur, ungefähr bei 60° C. fing die Wirkung an; nach 3 Tagen war die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Osmiumoxyde ganz schwarz. Aber selbst nach 8 Tagen blieb der Geruch nach freier Osmiumsäure bemerkbar; es hatte sich zugleich etwas Kohlensäure gebildet. Zuletzt aber, nach längerer Zeit, verschwand der Geruch gänzlich, und dieses Verschwinden des Geruches wiederholte sich auch später beim mehrmaligen Zusetzen neuer Antheile von Osmiumsäure. Nachdem im Verlaufe von 40 Tagen die Oxydation beendigt zu sein schien, wurde die Flüssigkeit vorläufig einer Destillation unterworfen um zu erfahren, ob sich nicht Ameisensäure oder andere flüchtige Oxydationsproducte gebildet hatten. Das Destillat hatte weder einen bemerkbaren Geruch noch eine saure Reaction. Der Rückstand von der Destillation wurde nun mit etwas Ammoniak erhitzt und dann filtrirt; das Filtrat bräunte sich beim Abdampfen und gab bei gehöriger Concentration gleichfalls Krystalle von saurem oxalsauren Ammoniak. Die Mutterlauge von diesem Salze wurde hierauf mit Bleizucker gefällt und dadurch ein schwerer schmutzig-weisser Niederschlag *) erhalten, welcher, mit Schwefelhydrogen zersetzt, eine saure Flüssigkeit gab, die neben Kleesäure, eine andere organische Säure, höchst wahrscheinlich Zuckersäure enthielt. Zur Entfernung der Kleesäure wurde eine Gypslösung hinzugethan, dann filtrirt, hierauf mit Ammoniak gesättigt, abgedampft und mit Weingeist vermischt. Der Gyps und das schwefelsaure Ammoniak blieben ungelöst und das Ammoniaksalz der Säure löste sich im Weingeiste. Es konnte aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden, deren Menge jedoch so gering war, dass keine weiteren Versuche damit angestellt werden konnten.

3) Arabisches Gummi wird durch Osmiumsäure auf ähnliche Weise oxydirt wie die beiden vorhergehenden Substanzen. Die

---

*) Nach Fällung dieses schmutzig-weissen Niederschlages brachte Bleiessig in der abfiltrirten Flüssigkeit einen anderen schmutzig-weissen Niederschlag hervor, welcher nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit sich röthete und mit Schwefelhydrogen zersetzt eine saure Flüssigkeit gab, die nach dem Abrauchen zu einer firnissartigen Masse eintrocknete, welche sauer schmeckte und sich leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist auflöste.

Auflösung des Gummi gemischt mit der Osmiumsäure, fing bei 80° C. nach 2 Tagen sich zu färben an. Anfangs ging die Reaction sehr langsam, später etwas schneller vorwärts. Nach zwei Wochen hatte die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe angenommen und auf dem Boden des Gefässes sah man Stücke eines schleimigen Niederschlages. Eine Entwickelung von Kohlensäure war nicht zu bemerken. Nach wiederholtem Hinzugiessen neuer Antheile Osmiumsäure verschwand der Niederschlag, zugleich aber auch der Geruch nach Osmiumsäure, wenn nämlich die Flüssigkeit einige Zeit digerirt worden war. Endlich wurde das Ganze schwarz und undurchsichtig und nun war die Oxydation so weit fortgeschritten, dass das Osmiumoxyd abgeschieden werden konnte. Ein von der oxydirten Flüssigkeit abgeschiedener Antheil enthielt eine Spur flüchtiger Säure, welche mir Essigsäure zu sein schien. Die durch Erhitzen mit Ammoniak filtrirte Flüssigkeit enthielt gleichfalls oxalsaures Ammoniak; ohne dieses Salz durch Krystallisation abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt, und dadurch oxalsaures Bleioxyd erhalten, aus dem Oxalsäure in Krystallen dargestellt wurde. Die vom oxalsauren Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Bleiessig einen gallertartigen Niederschlag, der sich aber beim Stehen unter der Flüssigkeit nicht röthete.

4) Eine Auflösung von Gerbsäure mit Osmiumsäure gemischt, bildet sogleich eine tief dunkelblaue undurchsichtig erscheinende Flüssigkeit, welche nur in dünnen Schichten durchsichtig ist. Zugleich verschwindet auch der Geruch nach Osmiumsäure. Es scheint also, als verbinde sich die Osmiumsäure direct mit der Gerbsäure. Diese Verbindung lässt sich ohne sichtbare Veränderung bis zur Trockne abdampfen und stellt eine glänzend schwarzblaue lösliche amorphe Schicht dar. Erst beim Auflösen derselben in einer grossen Quantität Osmiumsäure beginnt die Oxydation der Gerbsäure, welche durch Erwärmung sehr beschleunigt wird, und sich durch das Ausscheiden von schwarzem Osmiumoxyde kund thut. Wenn die Oxydation ihren höchsten Grad erreicht hat und neu hinzugegossene Antheile der Osmiumsäure, beim längeren Digeriren ihren Geruch nicht mehr verlieren, kann die Flüssigkeit nach dem Erhitzen mit Ammoniak sehr leicht filtrirt werden. Das hierbei erhaltene Osmiumoxyd war schleimig, nicht aber wie in den 3 vorhergehenden Fällen körnig.

Es muss also eine Verbindung des Oxydes mit einem Oxydationsproducte der Gerbsäure gewesen sein; dieses Product ist höchstwahrscheinlich keine Säure gewesen. Ich habe kein Mittel gefunden, diese Substanzen von dem Oxyde zu trennen; auch war die Quantität zu gering, um aus dem Versuche, wenn er gelungen wäre, etwas Erhebliches zu folgern. Die von dem Oxyde getrennte, filtrirte Flüssigkeit hatte eine rothbraune Farbe, war jedoch vollkommen durchsichtig und gab nach dem Abdampfen braune Krystallnadeln und zugleich eine braune, flockige huminähnliche Substanz. Nachdem die abgerauchte Flüssigkeit mit dem Salze wieder in Wasser gelöst und filtrirt worden war, wurde durch Bleizucker ein Niederschlag erhalten, der nach der Zersetzung mit Schwefelhydrogen krystallisirte Oxalsäure gab. Bleiessig erzeugte in der, vom oxalsauren Bleioxyde abfiltrirten Flüssigkeit von Neuem einen Niederschlag eines Bleisalzes, aus dem ich durch Schwefelhydrogen eine gleichfalls krystallisirbare Säure erhielt, welche grosse Aehnlichkeit mit der Korksäure hatte, sich sehr schwer in kaltem Wasser löste, bei vorsichtigem Erhitzen sich verflüchtigte und die meisten Reactionen der Korksäure zeigte. Die Quantität war leider zu gering, um durch eine Elementaranalyse ihre Identität mit der Korksäure feststellen zu können.

5) Durch vorsichtige Sublimation aus dem rohen Indigo dargestelltes reines Indigoblau wird von der Osmiumsäure nur wenig angegriffen. Nach zweiwöchentlicher Digestion bei 75° C. hatte sich fast nichts aufgelöst, allein ein kleiner Antheil abgeschiedenen Osmiumoxydes deutet auf eine geringe Oxydation.

Indigoblau nach der Methode von Berzelius auf nassem Wege dargestellt, oxydirt sich jedoch viel leichter bei etwas erhöhter Temperatur; die blaue Flüssigkeit färbt sich schwarz und zeigt hierauf in dünnen Schichten eine gelbe Farbe durch Bildung von Isatin, das ich jedoch im isolirten Zustande nicht erhalten konnte. Die Oxydation schreitet jedoch weiter, erfordert aber eine längere Zeit und sehr viel Osmiumsäure, bevor sie ihr Maximum erreicht. Auch diese oxydirte Flüssigkeit giebt auf die früher angegebene Weise mit Ammoniak behandelt und mit Bleisalz gefällt, eine namhafte Menge reiner Oxalsäure.

6) Salicin, mit Osmiumsäure übergossen, giebt Anfangs eine farblose Lösung, aber bald, selbst bei gewöhnlicher Temperatur,

besonders aber in der Wärme, färbt sich die Flüssigkeit Anfangs gelb, hierauf braun, zuletzt schwarz. Der Geruch nach Osmiumsäure verschwindet und an Stelle dessen tritt ein sehr deutlich wahrnehmbarer Geruch nach salicyliger Säure hervor. Entwikkelung von Gas ist nicht wahrnehmbar, und zwar nur deswegen, weil die Menge des Salicin sehr gering, die der Flüssigkeit sehr gross war, von welcher das Gas verschluckt werden konnte. Ein Theil des Osmiumoxydes hatte sich am Boden des Gefässes abgelagert, doch blieb noch viel schwebend in der Flüssigkeit. Diese wurde einer mehrmaligen Destillation mit neuen Antheilen Osmiumsäure unterworfen, wobei der Geruch derselben nach und nach verschwand, ohne dass unzersetzte Osmiumsäure in die Vorlage überging. Die überdestillirte Flüssigkeit hatte einen starken Geruch nach salicyliger Säure, die Menge derselben war jedoch zu gering, als dass man sie in ihrer ölartigen Form hätte abscheiden können. Beim Hinzuthun von kohlensaurem Kalk nahm die farblose Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und färbte sich mit Eisenchlorid vermischt, deutlich violett.

Die in der Retorte zurückgebliebene oxydirte Flüssigkeit klärte sich vollkommen und alles Osmiumoxyd hatte sich am Boden des Gefässes abgelagert. Diese Flüssigkeit wurde abfiltrirt, bis zur Trockne abgeraucht und der Rückstand mit Aether behandelt. Dieser gab beim freiwilligen Verdunsten eine krystallinische Säure, in seidenglänzenden Blättchen, von süss-säuerlichem Geschmack und war der Benzoesäure sehr ähnlich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirte sie sehr leicht in Nadelform, liess sich leicht verflüchtigen, färbte sich mit Eisenchlorid tief violettblau, kurz sie hatte alle unverkennbaren Eigenschaften der Salicylsäure. Was der Aether nicht gelöst hatte, bestand grösstentheils aus Oxalsäure, die ich auch in Krystallen darstellte, nachdem ich die Lösung der Substanz in Wasser mit Bleisalz gefällt und das kleesaure Bleioxyd mit Schwefelhydrogen zersetzt hatte.

Die Oxydation des Salicin's ist eines der schönsten Beispiele der Reaction der Osmiumsäure; sie ist am leichtesten ausführbar und giebt die reinsten Resultate. Während das Saligenin des Salicin's durch die kräftigsten Oxydationsmittel nur in salicylige Säure übergeführt wird, giebt die Osmiumsäure sehr leicht

neben salicyliger Säure auch die Salicylsäure, zugleich mit dem Oxydationsproducte des Zuckers, der Oxalsäure.

Es wäre sehr interessant, diese Versuche in grossem Maassstabe anzustellen, um auch die Resultate quantitativ zu bestimmen. Leider waren diese Versuche meine letzten, ich hatte nicht mehr Osmiumsäure vorräthig und meine angegriffenen Augen erlaubten mir keine Arbeiten zur Darstellung neuer Quantitäten dieser Säure.

7) Harnsäure mit Osmiumsäure übergossen bräunt und schwärzt sich sehr bald bei schwachem Erwärmen. Der Geruch nach Osmiumsäure verschwindet nach und nach, aber die Flüssigkeit lässt sich nach dem Erwärmen mit Ammoniak nicht klar filtriren, sondern es geht Osmiumoxyd mit durchs Filter. Die Gegenwart des Oxydes verhindert aber nicht, dieselbe mit essigsaurem Bleioxyde zu fällen und aus dem Niederschlage durch Schwefelhydrogen Oxalsäure darzustellen. Raucht man die Flüssigkeit, ohne sie mit Bleisalz gefällt zu haben, ab, so färbt sich die Wand der Schale roth, wahrscheinlich von Gegenwart des Alloxans. Thut man eine bedeutende Quantität Salpetersäure zu der erkalteten Flüssigkeit, so wird das Osmiumoxyd körnig und nun lässt sich dieselbe filtriren. Aus dieser sauren Flüssigkeit erhält man eine geringe Menge blättriger Krystalle des salpetersauren Harnstoffes, der mit kohlensaurem Kali und dann mit Alkohol behandelt prismatische Krystalle des reinen Harnstoffes lieferte, welche bei Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure unter Aufbrausen und Entwickelung von Kohlensäure zerstört wurden.

Die Schwierigkeit, mit welcher sich das ausgeschiedene Osmiumoxyd von der Flüssigkeit trennen lässt, macht die genaue Untersuchung der hier auftretenden Oxydationsproducte fast unmöglich, nur Oxalsäure und Harnstoff lassen sich unzweifelhaft nachweisen. Die Bildung des Alloxans oder anderer Oxydationsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel ist wahrscheinlich, doch nicht mit Bestimmtheit darzuthun. Höchst wahrscheinlich aber ist es, dass neben der Oxalsäure und dem Harnstoffe sich auch Allantoin bildet, eben so wie bei Einwirkung des Bleihyperoxydes auf Harnsäure.

Ausser diesen hier aufgezählten Substanzen, wurden noch mehrere andere hinsichtlich ihres Verhaltens zur Osmiumsäure

geprüft, aber weniger befriedigende Resultate erhalten. Einige derselben werde ich in der Kürze anführen.

Terpentinöl mit Osmiumsäure erleidet sogleich bei dem Mischen eine theilweise Oxydation, das Gemenge wird erst gelb, dann braun und zuletzt schwarz; der Geruch der Osmiumsäure verschwindet und das Terpentinöl verwandelt sich in ein dickflüssiges Harz, das gemengt mit einem Antheil ausgeschiedenen Osmiumoxydes, eine schwarze Farbe hat und den Wänden des Gefässes als Schicht anklebt. Die wässrige Flüssigkeit von brauner Farbe enthält etwas sehr fein zertheiltes Osmiumoxyd und lässt sich gut filtriren, wobei das Oxyd abgeschieden und die Flüssigkeit farblos wird. Das schwarze Harz löst sich in Alkohol mit schwarzer Farbe und beim Filtriren geht das beigemengte Oxyd mit durch das Filtrum. Dampft man jedoch die Lösung bis zur Trockne ab, und behandelt man den Rückstand abermals mit Alkohol, so lässt sich die Lösung mit Zurücklassung des Oxydes filtriren. Das Filtrum hat eine bräunliche Farbe, reagirt nicht sauer, und enthält ein nicht krystallinisches amorphes Harz, welches weder Sylvinsäure noch Oxysylvinsäure ist.

Das Benzoyloxyd Loewig's, die von Ettling durch Destillation des benzoesauren Kupferoxydes erhaltene Substanz wird von der Osmiumsäure, selbst bei gesteigerter Temperatur, nur wenig angegriffen. Nach Verlauf von einigen Wochen jedoch schwärzt sich die Flüssigkeit ein wenig und diese Schwärzung deutet auf eine geringe Einwirkung. Man kann hier nicht einwenden, dass die wässrige Osmiumsäure die fettartige Substanz nicht netzt und daher nicht einwirke, denn das Terpentinöl, welchem ebenfalls die wässrige Säure nicht adhärirt, wird so äusserst leicht oxydirt.

Eine Auflösung des Mannits in Osmiumsäure wurde im Verlaufe von einem halben Jahre, selbst bei gesteigerter Temperatur nur wenig verändert, sie färbte sich nur etwas bräunlich ohne sichtbare Abscheidung von Osmiumoxyd, denn die Flüssigkeit blieb vollkommen durchsichtig.

Glycerin giebt mit Osmiumsäure eine amethistfarbene Lösung, welche mit Aetzammoniak eine schöne saphirblaue Färbung annimmt.

Schliesslich führe ich noch an, dass nach der Beobachtung des Professors Claus (Branell *de acidi osmici in homines*

*et animalia effecto, commentatio physiologica.* Seite 87) Alkohol durch die Osmiumsäure zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt wird, und dass das dabei sich ausscheidende Oxyd die Zusammensetzung Os $O_2 + 2$ aq hat. Durch diese oxydirende Wirkung erklärt Branell die physiologischen Erscheinungen, welche sich bei der Einwirkung der Osmiumsäure auf den thierischen Organismus wahrnehmen lassen.

Die Osmiumsäure gehört demnach, obgleich sie nur langsam einwirkt, zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, welche vor den andern, der Salpetersäure, dem Chlor und den übrigen Metallsäuren den Vorzug hat, dass ihre Einwirkung nicht stürmisch erfolgt, sondern nach und nach weiter schreitet und somit geeignet zu sein scheint, die verschiedenen Phasen der Oxydation organischer Körper zur Anschauung zu bringen. Zugleich scheint das sich ausscheidende Oxyd keine sogenannte Substitutionsproducte bilden zu können, wie die Salpetersäure und die Haloide; auch verbindet es sich nur in seltenen Fällen mit den sauren Oxydationsproducten, weil es einen elektro-chemisch negativen Character hat und nur in seltenen Fällen mit Sauerstoffsäuren Verbindungen eingehen kann. Dieses Oxyd zeigt im Gegentheil bedeutende Verwandtschaft zu den Basen, und die Trennung des bei der Oxydation ausgeschiedenen, sehr fein zertheilten Osmiumoxydes durch Ammoniak, beruht auf dem Umstande, dass es Ammoniak aufnimmt, dabei körnig wird und somit leichter durch das Filtrum zu trennen ist.

Es ist wohl anzunehmen, dass die Osmium- oder die osmige Säure, selbst das Osmiumoxyd sich mit den ersten, noch nicht stark sauren Oxydationsproducten der oxydirten Substanz verbinden kann, und darauf scheint der Umstand zu beruhen, dass in den ersten Perioden der Reaction die Trennung des Oxydes so schwierig ist, dass ich bisher kein Mittel habe auffinden können, diese zu bewerkstelligen. Namentlich deutet das Verhalten der Gerbsäure und des Glycerins zur Osmiumsäure auf derartige Verbindungen. Bei grösserer Vertrautheit mit dem Gegenstande wird man ohne Zweifel Mittel finden auch aus diesen Verbindungen die Oxydationsproducte darzustellen, und somit die Oxydationsphasen genauer zu bestimmen.

Meine präliminäre Arbeit hat nur den Zweck, die Chemiker namentlich Chemiker unseres Vaterlandes auf diesen Gegenstand

aufmerksam zu machen. Manche mögen Gelegenheit haben sich eine bedeutende Quantität der in St. Petersburg angehäuften, bisher unbenutzten Platinrückstände zu Darstellung der Osmiumsäure zu verschaffen, und diese könnten sich ein ganz besonderes Verdienst erwerben, diesen für die organische Chemie viel versprechenden Gegenstand genauer zu erörtern.

---

# XI.
# Ueber die Darstellung des Kalium.

Von

***J. Mareska*** und ***F. Donny.***

*(Im Auszuge aus d. mémoires de l'académie Belgique.)*

(Mit Abbildungen auf Tab. I.)

Die geringe Ausbeute von Kalium, welche nach dem Verfahren von Gay-Lussac und Thenard und mittelst der Elektricität erhalten wird, hat der Brunner'schen Methode, Zersetzung des kohlensauren Kalis mit Kohle, den Vorzug gegeben. Die Ausführung dieses Verfahrens gehört aber, bekanntlich zu den schwierigsten Operationen der Chemie. Viele Autoren haben, wiewohl vergeblich, die Schwierigkeiten zu beseitigen und das Verfahren zu verbessern gesucht. Auch wir stellten uns die Aufgabe eine Verbesserung des Verfahrens herbeizuführen, und, indem wir sorgfältig den Fehlerquellen desselben nachforschten, fanden wir das Mittel, die Hindernisse, wenn auch nicht vollständig zu entfernen, doch wenigstens beträchtlich zu vermindern. Das Resultat unserer Versuche theilen wir in Folgendem mit.

## Erstes Kapitel.

### §. 1. *Gegenwärtiger Zustand der Wissenschaft hinsichtlich der Bereitung des Kalium.*

Zur Darstellung des Kalium wird im Allgemeinen Folgendes empfohlen:

Der rohe Weinstein wird in einem grossen hessischen Tiegel geglüht, welcher mit einem Deckel verschlossen ist und dessen Fugen zur Abhaltung der Luft mit Thon verstrichen sind.

Sobald sich nicht mehr brennbare Gase entwickeln, wird der Tiegel erkalten gelassen; man pulvert die geglühte Masse und mischt sie mit grob gepulverter Kohle. Die Mischung wird alsdann in eine Flasche von Schmiedeeisen gebracht, welche als Retorte dient, und an die mittelst einer eisernen Röhre eine Vorlage angepasst wird.

Die meisten Autoren empfehlen die Retorte mit Lehm zu überziehen. Sie wird bei einer hohen Temperatur in einem gut ziehenden Ofen erhitzt.

Es kommt häufig bei dieser Operation vor, dass die eiserne Röhre verstopft wird, entweder durch mechanisch fortgerissene Massen oder durch den Absatz von Körpern, welche von der Einwirkung des Kohlenoxydgases auf Kalium herrühren.

Um dieses Hinderniss zu beseitigen, reinigt man die Röhre mittelst eines Eisenstabes. Einige Chemiker schreiben vor, dass die Verbindungsröhre der Retorte mit der Vorlage möglichst kurz sei, und beständig in ihrer ganzen Länge im Glühen erhalten werde.

Brunner giebt an, dass nach diesem Verfahren bis 3% Kalium aus dem rohen Weinstein erhalten würden; Pleischl erhielt aus 6 Pf. Weinstein oder 36 Unzen verkohltem Weinstein 9¼ Unze Kalium, also aus 1200 Grm. verkohltem Weinstein 300 Grm. Kalium.

Wenn das Brunner'sche Verfahren beständig eine so grosse Ausbeute lieferte, so hätte man keinen Grund, es, wenigstens in Hinsicht der Ausbeute, zu verbessern. Aber gewöhnlich liefert dieses Verfahren ausserordentlich verschiedene Resultate und sehr oft nur geringe Mengen von Kalium, so dass ein glückliches Resultat als eine Ausnahme betrachtet werden kann. Dumas giebt das Mittel der Ausbeute von 15 bis 40 Grm. an, und Berzelius führt an, dass man zuweilen, wenn man alle möglichen Vorsichtsmassregeln nimmt, nur eine schwarze Masse, ohne Spuren von freiem metallischen Kalium erhält; er fügt ganz richtig hinzu, dass im Allgemeinen nur eine sehr kleine Menge von Kalium im metallischen Zustande übergehe, und dass der grösste Theil mit dem Gase in noch unbekannter Verbindung entweiche, während ein andrer, ebenfalls beträchtlicher Theil in eine schwarze, unschmelzbare Masse verwandelt wird.

Die ausserordentlich verschiedene Ausbeute ist nicht das

einzige Uebel, welches das gegenwärtige Verfahren darbietet; ein noch grösseres, welches die Hauptursache ist, dass sich nur wenige Personen mit der Bereitung des Kalium beschäftigen, liegt darin, dass sich der Apparat mit Leichtigkeit verstopft und dass es dann schwierig ist, das Hinderniss zu beseitigen. Diese Verstopfungen sind die Quelle von Gefahren und nöthigen oft die Operation lange vor ihrer Beendigung zu unterbrechen.

Die Ursache dieser Unannehmlichkeiten liegt in der Einwirkung des Kohlenoxydgases auf das Kalium. Man wird demnach nur dann, wenn man diese Einwirkung sorgfältig untersucht, dahin gelangen, die Operation zu erleichtern.

### §. 2. *Einwirkung des Kohlenoxydgases auf das Kalium.*

Das Kalium verhält sich bei Gegenwart von Kohlenoxyd auf folgende drei Weisen:

*1. Das Kalium und das Kohlenoxyd können sich in sehr hoher Temperatur gleichzeitig erzeugen und sich mischen, ohne aufeinander zu wirken.*

Dieses Verhalten ist einleuchtend, und findet seine Bestätigung in dem angewendeten Verfahren selbst. Da das Metall durch die Zersetzung des Kaliumoxydes mittelst Kohle bei hoher Temperatur dargestellt wird, so ist es klar, dass das Kalium bei dieser Temperatur das Kohlenoxyd nicht zersetzen kann. Wenn es anders wäre, so würde daraus folgen, dass der Kohlenstoff unter denselben Umständen zu gleicher Zeit mehr oder weniger Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Kalium habe, was unmöglich ist; ausserdem würde das gebildete Kalium das Kohlenoxyd zersetzen und anstatt freies Metall zu erhalten, erhielte man Kali und Kohle.

*2. Das feste oder flüssige Kalium wirkt auf das Kohlenoxyd ein und verändert sich.*

Diese Thatsache, welche leicht durch den Versuch zu beweisen ist, ist von mehreren Autoren angegeben worden. Gmelin glaubt, dass das Kalium unter gewissen Umständen das Kohlenoxyd verschlucke.

*3. Wenn man ein Gemenge von Kohlenoxydgas und dampfförmigem Kalium in geräumige und abgekühlte Vorlagen eintreten lässt, so condensirt sich das Kalium nicht im metallischen Zustande.*

Dieses Verhalten ist von der grössten Wichtigkeit. Wir fanden es durch folgenden Versuch. An eine mit verkohltem Weinstein gefüllte Retorte aus Schmiedeeisen wurde mittelst einer eisernen Verbindungsröhre eine zweite der ersteren ähnliche Retorte angepasst, die aber eine Oeffnung zum Entweichen der Gase enthielt. *) Diese zweite Retorte war leer und diente als Vorlage. Der Apparat wurde dann in einen gut ziehenden Ofen gebracht und so erhitzt, dass die Retorte und die Verbindungsröhre glühten und das Metall in Dampfform in die Vorlage eintrat. Wir bemerkten nicht die geringste Verstopfung der Verbindungsröhre; aber während der Operation erzeugte sich eine grosse Menge brennbarer Gase, welche viel regenerirtes Kali und Kohle mit sich fortrissen. In der Vorlage hatte sich eine leichte schwarze Masse condensirt, welche fast vollständig aus Kohle und Kali bestand. Diese schwarze Masse enthielt kein freies Kalium, und lieferte auch nach einer gleichen zweiten und dritten Destillation nicht die geringste Spur davon.

*§. 3. Erklärung der Fehler und der Schwierigkeiten, welche die Bereitung des Kalium nach dem gewöhnlichen Verfahren darbietet.*

Das angeführte Verhalten setzt uns in den Stand, die Fehler des Brunner'schen Verfahrens zu erkennen und zu entfernen. Durch die Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Kali erzeugt sich in der Retorte Kohlenoxyd und Kalium. Ein Theil des gebildeten Metalles condensirt sich in der Verbindungsröhre, aber eine grössere Menge dringt in Dampfform in die Vorlage. Der ganze zweite Theil des Metalles ist unwiderruflich verloren. Schon Berzelius bemerkte, wie wir oben erwähnt haben, dass dieser Theil im Zustande eines entzündlichen Gases in die Luft entweiche, aber er hatte nicht nach der Ursache geforscht. Diese Ursache wird durch unsere dritte Angabe angezeigt. Das dampfförmige Kalium condensirt sich bei Gegenwart von Kohlenoxydgas nicht in den Vorlagen von der Form und der Grösse der Brunner'schen.

Wenn das in der Verbindungsröhre condensirte Metall er-

*) Die Retorte und Vorlagen waren zwei eiserne Flaschen, in denen Quecksilber aus Spanien versandt worden war.

halten würde, so würde, trotz des Verlustes des in Dampfform entweichenden Metalles, die Ausbeute noch sehr befriedigend sein; es fliesst aber nur eine kleine Menge des condensirten Metalles in die Vorlage; der Rest haftet an der Innenwand der Röhre, verwandelt sich durch die beständige Einwirkung des Kohlenoxydes in eine unschmelzbare, kohlige Masse, und wird, indem diese sich anhäuft, die Ursache von Verstopfungen.

Das gegenwartige Verfahren führt demnach auf zweierlei Art grosse Verluste herbei. Einestheils werden sie durch die Anwendung einer fehlerhaften Vorlage und anderntheils durch die Condensation des Metalldampfes in der Verbindungsröhre veranlasst. Diese Condensation ist auch die Ursache der Gefahren bei der Operation.

Die Autoren, welche das Verfahren zu verbessern suchten, haben sich keineswegs mit den Ursachen der Verluste beschäftigt, und haben nur daran gedacht, die Verstopfung der Röhre und ihre Gefahren zu beseitigen. Da sie beobachteten, dass die Verstopfung nicht immer bei der Anwendung des Eisenstabes entfernt wird, so versuchten sie, ihr zuvor zu kommen und empfahlen, die Dicke der vordern Wand des Ofens zu vermindern, und die Ziegelsteine durch eine einfache Eisenplatte zu ersetzen, in welcher eine Oeffnung für die Verbindungsröhre wäre; diese Röhre sollte so kurz als möglich sein und bis zum Eintritt in die Vorlage glühend erhalten werden.

Diese Vorschläge, welche alle die Erhöhung der Temperatur in der Verbindungsröhre bezwecken, sind offenbar sehr nützlich und geeignet das Uebel, welches sie zu beseitigen suchten, zu vermindern. Es ist gewiss, dass, da das Kohlenoxydgas bei hoher Temperatur nicht auf das Kalium einwirkt, in dem ganzen stark erhitzten Theil der Röhre keine Verstopfung möglich ist. Da indessen die Condensation in dem im Recipienten befindlichen Theile der Röhre dennoch vor sich geht, so vermag man wohl die Stelle der Verstopfung zu verkürzen, und sie leichter zu überwinden, aber man kann sie nicht unmöglich machen. Dann aber verringert man auch, mit der Verminderung der Condensationsoberfläche, die Ausbeute an Metall, welches durch die Absorption des Kohlenoxydgases verloren geht; auf der andern Seite vermehrt man beträchtlich die Menge des Metalles, welches als entzündliches Gas fortgeht.

Mitscherlich machte besonders auf die Nothwendigkeit aufmerksam, einen grossen Theil der Röhre im Glühen zu erhalten; er gab auch den richtigen Grund an.

Mitscherlich's Rath ist, abgesehen davon, dass er sich nur auf einen der Fehler des Verfahrens bezieht und ihn nicht vollkommen beseitigt, sehr schwierig auszuführen. Es ist nicht leicht die beiden Theile einer und derselben Röhre beständig bei so verschiednen Temperaturen zu erhalten, und dennoch hängt von der genauen Befolgung des Vorschlages das Resultat der Operation ab. Erstreckt sich die Rothglühhitze des einen Endes der Röhre bis zu dem andern, so gelangt alles Kalium in Dampfform in die Vorlage und alles geht verloren. Vernachlässigt man in dieser Befürchtung, die Temperatur hinreichend zu erhöhen, so vermehrt man in der Röhre die Bildung der schwarzen unschmelzbaren Substanz und man bringt aufs Neue die zur Verstopfung günstigen Bedingungen hervor.

Aus diesen Betrachtungen schien uns nothwendigerweise hervorzugehen, *dass der Erfolg bei der Bereitung des Kalium davon abhinge, dass erstens das Metall nicht in der Verbindungsröhre der Retorte mit der Vorlage condensirt werde, und dann, dass eine Vorlage construirt werde, welche das gebildete Kalium zu condensiren und so bald als möglich der Einwirkung des Kohlenoxydgases zu entziehen vermöge, ohne dass eine zu grosse Menge in Dampfform entweiche.*

**§. 4.** *Untersuchung der Ursachen, welche auf die Construction des Apparates keinen Bezug haben, die aber auf die Gewinnung des Kalium einen sehr bedeutenden Einfluss ausüben.*

Im Laufe unserer Untersuchungen erkannten wir, dass ausser den Fehlern, welche der Apparat darbietet, noch andere Ursachen oft einen sehr schädlichen Einfluss auf den Gang der Operation äussern können, und die desshalb ebenfalls mit der grössten Aufmerksamkeit untersucht werden müssen. Diese Ursachen sind: die Gegenwart von Cyankalium in der das Kalium liefernden Mischung, das Schmelzen der Retorte, und ein fehlerhaftes Verhältniss zwischen der Menge der Kohle und der des kohlensauren Kali's in dem verkohlten Weinstein.

Das Cyankalium, welches bei einer sehr hohen Temperatur flüchtig ist, wird durch die Gase, welche sich mit dem erzeugten

Kalium entwickeln, fortgeführt; es condensirt sich in der Verbindungsröhre und giebt, wenn es reichlich vorhanden ist, zu bedenklichen Verstopfungen Veranlassung. Da die Art und Weise, wie sich das Cyanür bei der Verkohlung des Weinsteins bildet, bekannt ist, so war es uns nicht schwer, seine Bildung zu vermeiden; wir werden das Mittel hierzu später angeben. Ebenso werden wir in einem andern Kapitel anführen, wie wir das Schmelzen der Retorte verhindern, ohne zu einem Beschlage Zuflucht zu nehmen.

Schon vor zwei Jahren glaubten wir unsere Versuche beendet zu haben, als wir durch eine Beobachtung zu neuen Versuchen veranlasst wurden, nämlich dadurch, dass die relativen Mengen des kohlensauren Kali's und der Kohle auf die Natur, die Beschaffenheit und die Menge des Produktes einen sehr bedeutenden Einfluss ausüben.

Wir hatten bereits unter der Beobachtung der oben angegebenen Bedingungen nahe an 2 Kilogrammen Kalium dargestellt, ohne dass nur eine einzige Operation fehlgeschlagen wäre, als wir zur Aufklärung eines Zweifels zu neuen Versuchen genöthigt wurden. Der Vorrath von Weinstein, welchen wir am Anfange unsrer Versuche verwendeten, war erschöpft, und wir wurden zur Anschaffung einer neuen Menge genöthigt. Wir waren überrascht, als wir bei der Bereitung des Metalls zum Theil die Schwierigkeiten und die Hindernisse wieder erscheinen sahen, welche wir vollkommen entfernt zu haben glaubten. Die Ausbeute war geringer, das Kalium unreiner und die Arbeit mühsamer. Nach einigen Bedenken glaubten wir die Ursache dieser Veränderungen dem Weinstein zuschreiben zu müssen, und wir entschlossen uns die Analyse davon zu machen. Glücklicherweise war uns vom ersten Vorrath genug Weinstein geblieben, um eine vergleichende Analyse machen zu können.

Diese Untersuchung zeigte uns, dass der geglühte rothe Weinstein, welcher uns weniger günstige Resultate geliefert hatte, mehr als die doppelte Menge Kohlenstoff enthielt als zur Reduction des kohlensauren Kali's zu Kalium nöthig war, während in dem guten geglühten Weinstein sich der Kohlenstoff genau in dem durch die Theorie angezeigten Verhältniss befand.

Wir machten alsdann einen Versuch mit gereinigtem Weinstein. Dieser lieferte ebenfalls eine geringere Ausbeute; das

Kalium kam schnell und gut, und es war ziemlich rein, aber die Röhre verstopfte sich bald durch Schmelzen und Aufblähen der in der Retorte befindlichen Mischung. Aus der Analyse dieses geglühten Weinsteins ersahen wir, dass nur die Hälfte des Kohlenstoffs darin enthalten war, welche der Theorie nach zur Reduction des vorhandenen Kali's erfordert wurde.

Diese Resultate veranlassten uns natürlich ein Gemisch von rohem und von gereinigtem Weinstein in passenden Verhältnissen zu glühen, um in dem Rückstande genau die zur Reduction des kohlensauren Kali's erforderliche Menge Kohlenstoff zu erhalten. Bei Anwendung einer solchen Mischung machte es uns nicht mehr die geringste Mühe, unsere ersten glücklichen Erfolge wieder zu erlangen.

Aus diesen Versuchen erkannten wir die Nothwendigkeit, den zur Bereitung des Kalium dienenden Weinstein vorher zu analysiren und die Regel aufzustellen, *dass in dem verkohlten Weinsteine der Kohlenstoff und das kohlensaure Kali sich so viel als möglich in dem durch die Theorie angezeigten Verhältnisse befinden müssen.* *)

---

*) Die verschiednen Weinsteine, von denen im Vorhergehenden die Rede ist, lieferten folgende Resultate:

1. *Analyse eines Weinsteins, welcher eine passende Mischung von Kohle und kohlensaurem Kali enthielt und zu unseren ersten Versuchen diente.*

30 Grm. Weinstein lieferten nach dem Glühen einen Rückstand von 10,3 Grm., dieser enthielt

| | | In 1000 Theilen |
|---|---|---|
| kohlensaures Kali | 7,85 | 762,13 |
| Kohle | 1,4455 | 140,34 |
| kohlensauren Kalk (unreiner) | 1,0045 | 97,53 |
| | 10,3000 | 1000,00 |

Die zur Reduktion von 762,13 kohlensaurem Kali zu Metall und von 97,53 kohlensaurem Kalk zu Kalk der Theorie nach nothwendige Menge Kohle beträgt 132,31 und 11,71, in Summe 144. Die Mischung enthielt 140,34.

2. *Analyse eines rohen Weinsteins, welcher nach der Verkohlung einen Rückstand zu einer schwierigen Arbeit lieferte.*

10 Grm. nach dem Glühen gebliebenen Rückstandes enthielten:

| | | Auf 1000 |
|---|---|---|
| kohlensaures Kali | 5,75 | 575,0 |
| Kohle | 2,805 | 280,5 |
| kohlensauren Kalk | 1,445 | 144,5 |
| | 10,000 | 1000,0 |

## Zweites Kapitel.

**Die Gewinnung des Kalium mittelst kohlensaurem Kali und Kohle erfordert eine Retorte, Verdichtungsapparate und einen gut ziehenden Ofen.**

---

Die Menge der zur Reduktion von 575 kohlensaurem Kali und von 144,5 kohlensaurem Kalk der Theorie nach nöthigen Kohle beträgt 117,17. Die Mischung enthielt demnach ohngefähr 163 Theile Kohle zu viel.

3. *Analyse eines Weinsteins, welcher ebenfalls eine unvollkommene Arbeit lieferte:*

15 Grm. Weinstein gaben 4,08 Grm. Rückstand; 4,28 dieses Rückstandes bestanden aus:

| | | Auf 1000 |
|---|---|---|
| Kohle | 1,004 | 234,58 |
| kohlensaurem Kali | 2,770 | 647,20 |
| kohlensaurem Kalk | 0,506 | 118,22 |
| | 4,280 | 1000,00 |

Die Theorie verlangt zur Reduction dieser Salze 126,54 Theile Kohle; 1000 Theile des Gemisches enthielten demnach einen Ueberschuss von 108,05 Kohle.

4. *Analyse eines gereinigten Weinsteins.*

35 Grm. lieferten einen Rückstand von 11,0 Grm. 10 Grm. Rückstand enthielten

| | | Auf 1000 |
|---|---|---|
| Kohle | 0,75 | 75 |
| kohlensaures Kali | 8,50 | 850 |
| kohlensauren Kalk | 0,75 | 75 |
| | 10,00 | 1000 |

Die Theorie verlangt zur Reduction von 1000 Theilen 156,56 Grm., es waren demnach 81,56 Kohlenstoff zu wenig vorhanden.

5. *Analyse einer Mischung von rohem und gereinigtem Weinstein,*

Diese Mischung, welche gute Resultate lieferte, wurde aus gleichen Theilen der beiden Salze gebildet. 30 Grm. der Mischung lieferten einen geglühten Rückstand von 9,67 Grm., welcher enthielt:

| | | In 1000 |
|---|---|---|
| Kohle | 1,31 | 135,47 |
| kohlensaures Kali | 7,45 | 770,43 |
| kohlensauren Kalk | 0,91 | 94,10 |
| | 9,67 | 1000,00 |

Die Theorie verlangt zur Zersetzung 145,040 Kohle; bis auf 9,57 Grm. enthielt die Mischung die der Berechnung nach zur Darstellung des Kalium nöthige Kohle.

6. *Andere Mischung von weissem und rothem Weinstein, welcher ebenfalls sehr günstige Resultate lieferte.*

20 Grm. der Mischung lieferten 6,42 Grm. Rückstand, welcher bestand aus:

Da wir den gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Apparat, die Retorte und die Röhre, welche sie mit der Vorlage verbindet, beibehalten haben, so könnten wir uns eigentlich mit der Beschreibung des Condensators, den wir an der Stelle der Vorlage gebrauchen, begnügen und anstatt der Beschreibung der übrigen Theile auf die Vorschriften der Lehrbücher verweisen. Dasselbe könnte auch mit der Art und Weise der Ausführung der Operation geschehen, nachdem wir die von uns gemachten Veränderungen beschrieben hätten. Allein wir haben es vorgezogen, bei allen Theilen der Darstellung in die kleinsten Details einzugehen, weil wir durch die von uns zahlreich ausgeführten Operationen eine ziemlich grosse Uebung erlangt haben, die es uns gestattet, wirklich nützliche Vorschriften von den weniger nützlichen zu sondern.

Indem wir so mit den von uns gemachten Erfahrungen alle Angaben benutzen, welche sich uns als wirklich nützlich zeigten, und welche in den verschiedenen Werken zerstreut liegen, glauben wir denjenigen Mühen und Nachsuchungen zu ersparen, welche sich mit der Darstellung des Kalium beschäftigen wollen.

## §. 1. *Beschreibung des Apparates.*

*Ofen.* — Die zur Kaliumbereitung bestimmten Oefen müssen ausgezeichneten Zug haben. Sie müssen geräumig genug sein, um das Brennmaterial um und unter die Retorte mit Leichtigkeit legen und erhalten zu können. Die vordere Wand des Ofens darf nur wenig dick sein.

Der Ofen, dessen wir uns bedient haben, hat gegen die Mitte der Höhe eine Erweiterung; an dieser Stelle beträgt seine Breite 0,38 Meter. Die Tiefe (cc Fig. 1) ist dieser grösseren Breite gleich und die Höhe (aa Fig. 1) über dem Rost beträgt 50 Centimeter.

---

| | | In 1000 Theilen |
|---|---|---|
| Kohle | 1,00 | 155,77 |
| kohlensaurem Kali | 4,74 | 738,31 |
| kohlensaurem Kalk | 0,68 | 105,92 |
| | 6,42 | 1000,00 |

Die Theorie verlangt 140,48 Grm. Kohle; demnach entsprach bis auf 15,29 Grm. die Mischung dem theoretischen Verhältnisse.

Er muss aus guten feuerbeständigen Ziegeln gebaut sein. In der Vorderwand liegen die Ziegel so, dass sie eine runde Oeffnung von 14 Centim. lassen. Ein eiserner Ring begrenzt innerhalb diese Oeffnung, welche während der Operation durch ein Eisenblech verschlossen ist, das in seinem Mittelpunkte ein Loch zum Durchgange des Retortenhalses hat.

Das Brennmaterial wird durch den obern Theil des Ofens eingebracht, welcher durch einen Deckel von Schmiedeeisen verschlossen wird. Der Rost besteht aus fünf eisernen, beweglichen Stäben, die 0,025 Meter Dicke haben und Zwischenräume von 0,022 Meter unter sich lassen.

*Retorten und Mittel sie vor dem Schmelzen zu schützen.* — Die meisten Chemiker bedienen sich zu Retorten der Flaschen von Schmiedeeisen, in welchen das Quecksilber versandt wird. Sie gewähren in der That grosse Vortheile. Man schraubt eine 11 Centimeter lange Röhre von Schmiedeeisen an.

Sofern nicht besondere Vorsichtsmassregeln genommen werden, gelangt man nur selten zum Ende der Arbeit, ohne dass die Retorte durchbohrt ist. Dieser Unfall wird durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Eisen bei der hohen Temperatur herbeigeführt, welcher die Retorte während der Operation ausgesetzt ist. Da wo die Berührung stattfindet, bildet sich Eisenoxyd, welches sich los löst; die auf einanderfolgende Bildung neuer Oxydschichten zerstört endlich die Retorte.

Um diese Wirkung zu verhindern, unterhält man unter der Retorte beständig eine Schicht Kohlen, so dass die Luft beim Durchströmen so vollständig als möglich ihres Sauerstoffs beraubt wird. Ausserdem ist es wichtig die Retorte mit einer Substanz zu überziehen, welche fähig ist, sie gegen die Einwirkung des Sauerstoffs zu schützen, welcher dem Brennmaterial entgangen ist. Das Mittel, welches am besten zur Erreichung dieses Zweckes beiträgt, besteht darin, *über die ganze Länge der Retorte beim beginnenden Glühen, verglasten und gepulverten Borax aufzustreuen. Der Borax schmilzt in der Hitze und fliesst die Wände entlang; er verbreitet sich so auf der ganzen Oberfläche des Gefässes und bildet darüber eine Glasur, welche es vollständig während der Operation schützt.*

Die Ersetzung des Thonkittes durch Borax scheint uns von grosser Wichtigkeit zu sein. Ausser, dass die Bereitung und die

Anwendung des Kittes unangenehme und mühsame Arbeit verursacht, führt sie auch selten zu einem glücklichen Resultate. Während der Operation löst sich entweder Kitt ab oder springt auf und legt die Wände der Retorte blos, so dass die Mühen, welche der Kitt verursacht, durch keinen Vortheil ausgeglichen werden.

Seitdem wir den Thonkitt durch den Borax ersetzt haben, haben wir nicht nur niemals eine Operation wegen Zerstörung der Retorte unterbrochen, sondern wir haben auch mit einem und demselben Gefässe vier bis fünf auf einander folgende Operationen ausgeführt.

*Condensator oder Vorlage.* — Die Vorlage, welche wir zum Gebrauche vorschlagen ist eine Art langer und flacher Büchse, welche an ihren beiden Enden offen ist und von denen das eine in einen runden Hals ausgeht, um der Röhre der Retorte angepasst werden zu können. (Fig. 2 a). Sie besteht aus Eisenblech von 4 Millimeter Dicke. Ihre Länge beträgt 30 Centimeter; sie hat 12 Centimeter Breite bei 6 Millimeter Höhe, ungerechnet die Dicke der Wände.

Der Hals (Fig. 2 a) hat nur einen Centimeter Länge, und der Rand ist im Innern schräg zugehend, damit der Rand der Röhre der Retorte sich genau anschmiegen kann, welcher nach aussen ebenfalls schräg zugeht. Das in diesem Recipienten condensirte Kalium lässt sich leicht herausbringen, da die ganze obere Wand mit der Hälfte des Halses beweglich ist und so als Deckel dient (Fig. 2 b). Während der Operation wird der Deckel auf der Büchse mittelst vier Schrauben festgehalten.

## §. 2. *Art und Weise der Operation.*

Die Bereitung des Kalium umfasst drei verschiedene Operationen. Die erste hat zum Zweck, sich eine innige Mischung von kohlensaurem Kali und Kohle zu verschaffen. Durch die zweite wird das Metall abgeschieden und gesammelt, und durch die dritte wird das Metall gereinigt.

*Bereitung der Mischung.* — Die Mischung muss zwei ganz unumgänglich nothwendige Bedingungen erfüllen. Erstlich müssen das Carbonat und die Kohle ganz innig gemischt sein, dann muss sich darin, wie wir gezeigt haben, genau die Menge Kohle befinden, welche zur Zersetzung des Kali's und der Kohlensäure nöthig ist, ohne dass zu viel oder zu wenig darin ist.

Die erste Bedingung ist bereits von den Autoren angegeben worden, der Zufall liess uns die zweite entdecken.

Wenn man sich begnügt, das kohlensaure Kali mit Kohle zu mischen, so wird das Carbonat, welche Vorsicht man auch nehmen mag, in der Hitze schmelzen und die Kohle oben aufschwimmen. Um dieses Uebel zu vermeiden und eine sehr innige Mischung zu erhalten, glüht man das doppelt weinsaure Kali.

Hierzu wird der Weinstein in einen bedeckten Tiegel gebracht und mässig in einem Windofen erhitzt, so lange als noch brennbare Dämpfe entweichen. Während der Operation zieht sich die Masse zusammen, was einen neuen Zusatz von Weinstein möglich macht; alles Umrühren muss aber vermieden werden, *damit der Rückstand leicht und porös sei.* Nachdem der Tiegel aus dem Feuer entfernt ist, lässt man ihn so schnell als möglich bei Abschluss der Luft erkalten.

Wir haben uns zuerst der hessischen Tiegel bedient, wir zogen aber zuletzt einen grossen, eisernen Tiegel vor, welcher mit einem Deckel versehen war, der in der Mitte eine kleine Oeffnung enthielt. Sobald der Tiegel aus dem Feuer genommen ist, wird er mit einem befeuchteten Tuche umhüllt; die dadurch schnell herbeigeführte Erkaltung verhindert grössentheils die Bildung von Cyankalium.

Mehrere Autoren empfehlen, mit dem geglühten Weinstein Kohle in kleinen Stücken oder als grobes Pulver zu vermischen, wahrscheinlich um die Masse zu zertheilen und die Reduction und die Entwicklung des Kalium zu begünstigen; wir haben uns aber versichert, *dass es vielmehr vorzuziehen ist, den porösen geglühten Rückstand in haselnussgrossen Stücken einzutragen, und das Pulverisiren zu vermeiden.*

Um die zweite Bedingung zu erfüllen, muss man eine vorläufige Analyse einer kleinen Menge des verkohlten Weinsteins machen. Wenn die Zusammensetzung der Theorie nicht ententspricht, so muss man, wie wir es gethan haben, eine passende Zusammensetzung durch Mischung verschiedener Sorten von Weinstein herbeiführen.

*Gewinnung des Metalls.* — Nachdem die verkohlte Masse in haselnussgrosse Stücke zertheilt ist, wird die mit der Röhre versehene Retorte gefüllt. Die Menge der dazu nöthigen Sub-

stanz variirt, je nach dem Umfange des Gefässes von 800 bis 900 Grm.

Die Retorte wird in den Ofen über den Rost auf zwei passende, zugeschnittene, feuerfeste Ziegelsteine gelegt, so, dass sie die Wirkung des Feuers auf den Apparat so wenig als möglich vermindern. Der Hals der Retorte oder die Verbindungsröhre darf nur 1 bis 2 Millimeter aus dem Ofen herausragen. Es ist wichtig, dass die Retorte gut auf den Ziegelsteinen liege, wesshalb man sie mit etwas Kitt an dem hinteren Theile der Wand befestigt, damit sie während der Operation nicht ganz und gar in das Innere des Ofens zurückgedrängt werde.

Nachdem das Ganze so vorgerichtet ist, erhitzt man den Ofen allmählich und sorgt dafür, dass das Feuer gleichmässig auf alle Theile der Retorte einwirke. Man erreicht diesen Zweck, wenn man den Ofen mit abwechselnden Lagen von angebrannter Holzkohle, kalter Holzkohle und Coaks füllt.

Sobald die Retorte dunkelroth glühend ist, entfernt man die Kohlen um die obere Seite der Retorte zu entblössen und Borax darauf zu schütten. Wann der Borax geschmolzen ist, schüttet man neues Brennmaterial auf, und sobald das Feuer im Zuge ist, unterhält man es nur mit Coaks auf die Weise, dass die Retorte niemals davon entblösst oder von kalter Kohle berührt wird.

Da die Retorten gewöhnlich etwas Quecksilber enthalten, so entweicht dieses, sobald die Operation beginnt. Den Quecksilberdämpfen folgen Gase, welche mit blauer Flamme brennen, die immer glänzender wird und zuletzt von reichlichem weissen Rauche begleitet ist, der von dem Kali herrührt. Wenn man gegen diesen Moment einen Eisenstab in das Innere der Verbindungsröhre einführt, so bemerkt man darin einen grünen Dampf; der Stab bedeckt sich schnell mit Kalium, welches, wenn es in's Wasser geworfen wird, mit allen Eigenschaften des reinen Kalium verbrennt.

Diese Erscheinungen treten erst dann ein, wenn die Retorte weissglühend ist, was gewöhnlich nach $1^1/_2$ bis 2stündigem Feuer geschieht. *) Man fügt alsdann die Vorlage an, befestigt sie mit

*) Wir haben es stets für gut befunden, den Zug im Anfang der Operation zu sparen, um dem Ofen Zeit zu lassen, sich auf allen Theilen zu erwärmen.

Schrauben auf einer eisernen Unterlage, welche selbst dauerhaft an dem Mauerwerk des Ofens fest gemacht ist, und kühlt sie mit befeuchteten Tüchern ab. Es erscheint sofort eine Flamme an dem freien und offenen Ende der Vorlage, aber diese Flamme enthält nicht mehr viel weissen Dampf von regenerirtem Kali; sie wird grösstentheils durch das Kohlenoxydgas erzeugt.

Wenn die Flamme aufhört, oder sich allmählich vermindert, so kann man daraus schliessen, dass das Feuer zu schwach geworden ist oder auch, dass sich die Vorlage verstopft. In diesem Falle dringt man mit dem Stabe durch den Condensator bis in das Innere der Röhre.

Das Einführen des Stabes kann niemals eine ernste Schwierigkeit darbieten; man kann ihn übrigens von Anfang der Operation an in die Vorlage bringen und ihn darin lassen, indem man ihn nur von Zeit zu Zeit in den Hals der Retorte einführt, ohne ihn ganz aus der Vorlage herauszunehmen.

Wenn alle vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet werden, geht die Operation regelmässig von Statten. Nach einer halben Stunde häuft sich alles Kalium in der Vorlage an; gewöhnlich genügt eine einzige Vorlage, um das erzeugte Metall aufzunehmen.

Wenn es gegen das Ende der Operation oder auch im Laufe dieser vorkäme, dass der Stab nicht mehr durchdringen könnte, so ist es am besten, die Vorlage wegzunehmen und sie durch eine andere zu ersetzen. Indessen muss man bemerken, dass, selbst wenn man einige Zeit vergebliche Anstrengungen gemacht hätte, weder Gefahr durch Explosion noch ein anderer bedenklicher Unfall stattfinden kann, denn da die Verstopfung sich da bildet, wo sich das Metall absetzt, so kann sie nicht in der Röhre der Retorte, sondern in der Vorlage eintreten, und die Gase entweichen an dem Orte, wo die Vorlage an die Retorte angefügt ist.

Die Verstopfung wird niemals in der Röhre der Retorte stattfinden können, da sie sich eben so wie die Retorte im Innern des Ofens befindet und bis zu der nämlichen Temperatur erhitzt ist; der Versuch hat uns gezeigt, dass die Verstopfung in der Vorlage niemals gross ist, weil das condensirte Kalium nur wenig Einfluss von dem Kohlenoxydgas zu erleiden hat. Die

flachen, engen Vorlagen scheinen uns allein geeignet, das Metall der Einwirkung des Kohlenoxydes zu entziehen.

Da sich bei dieser Operation noch Dämpfe aus der Vorlage entwickeln, so ist es nöthig, sofern man sie nicht in den Schornstein führt, an einem sehr luftigen Orte zu arbeiten.

Die weggenommene und mit Metall gefüllte Vorlage muss sofort in ein metallisches Behältniss gebracht werden, welches aussen abgekühlt wird und in welchem Steinöl enthalten ist. Es kommt bisweilen vor, dass dieses Oel Feuer fängt; bedeckt man aber die Büchse mit seinem Deckel, so verlöscht die Flamme sofort.

Nachdem die Vorlage im Behälter hinreichend erkaltet ist, nimmt man sie heraus, öffnet sie, löst das Kalium mittelst eines Meissels los, und bringt es in mit Steinöl gefüllte Flaschen.

Wenn das Kalium untergebracht ist, nimmt man die Retorte aus dem Feuer und lässt die Kohlen in das Aschenloch fallen, indem man mittelst einer Zange die Stäbe des Rostes entfernt.

Bei dem von uns anempfohlenen Verfahren findet niemals ein Unfall statt, wenn man die mit der Verbindungsröhre versehene Retorte an der Luft erkalten lässt. Wir haben niemals Explosionen beobachtet, wie sie nach dem Brunner'schen Verfahren stattfinden, und welche Pleischl erwähnt, ausser wenn wir das Kalium in der Röhre der Retorte condensirten.

*Ausbeute.* Wir sagten, dass ohngefähr 800 bis 900 Grm. verkohlten Weinsteins in eine Retorte gehen. Die Menge des daraus erhaltenen Kalium hat sich auf 200 und 250 Grm. belaufen; niemals war sie geringer als 150 Grm. Man kann annehmen, dass 900 Grm. geglühten Weinsteins im Mittel 650 Grm. kohlensaures Kali oder 367 Grm. Kalium enthalten. Es findet demnach noch ein Verlust von über 100 Grm. Metall statt. Dieser Verlust rührt von der Entweichung eines Theils des Metalls in Gasform her.

Die Ausbeute, welche wir erlangt haben, ist nicht grösser als die, welche Pleischl erhalten hat, aber es ist zwischen beiden der bedeutende Unterschied, dass die unsere constant ist.

## §. 3. *Reinigung des Kalium.*

Das Kalium besitzt unmittelbar nach seiner Gewinnung Metallglanz; es ist hämmerbar und lässt sich leicht mit dem Messer

schneiden, man findet aber darin Theilchen einer schwarzen und harten Substanz. Auf Wasser geworfen, verbrennt es wie reines Kalium, aber es bildet sich ein Kügelchen von Oxyd, welches beim Auflösen in Wasser dasselbe roth und gelb färbt. Wenn es in einer Glasröhre erhitzt wird, verliert es seinen Glanz, schwärzt sich, ist nach dem Erkalten hart und hat nichts mehr von seinem ursprünglichen Ansehen. Bis zu einer hohen Temperatur erhitzt, giebt es Kalium und hinterlässt einen Rückstand von schwarzer Kohle; einige Zeit der Luft ausgesetzt, schwärzt es sich und wird *detonirend*, durch längeres Aussetzen verwandelt es sich in zerfliessliche Kalisalze. *In Steinöl aufbewahrt, wird es ebenfalls schwarz, hart und detonirend.* Diese Metamorphose erfordert stets in diesem Falle eine ziemlich beträchtliche Zeit. *Da die Explosion durch das leiseste Reiben hervorgerufen werden kann und, bei einer grösseren Masse ausserordentlich stark ist, so kann sie natürlich grosse Gefahren herbeiführen.*

Um der Bildung dieses detonirenden Stoffes zuvorzukommen, genügt es, das unreine Kalium von den darin enthaltenen fremden Substanzen zu befreien. Es ist gut, diese Reinigung so bald als möglich vorzunehmen; sie würde nicht ohne Gefahr 2 bis 3 Monate verschoben werden können. In allen Fällen muss man das unreine Metall bei Abschluss der Luft in einem ganz mit Steinöl gefüllten und mit gutem Glasstöpsel versehenen Gefässe aufbewahren.

Bekanntlich kann die Reinigung des Kalium einfach durch Pressen durch Leinwand unter Steinöl ausgeführt werden. Diese Reinigung ist aber unvollständig und man muss das Metall der Destillation unterwerfen, um es gänzlich rein zu erhalten.

Um Verluste zu vermeiden, geschieht die Destillation am besten aus den nämlichen eisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versandt wird. Da indessen diese Gefässe noch etwas Quecksilber enthalten, und ihre innere Oberfläche oft sehr oxydirt ist, so muss man sie vor dem Gebrauch bis zum Glühen erhitzen und einen Strom ganz trocknes Wasserstoffgas hineinleiten; dieser Strom treibt die Quecksilberdämpfe heraus und desoxydirt das Eisen.

In die so vorbereitete Retorte kann man 500 bis 600 Grm. unreines Kalium hineinbringen. Man fügt daran eine Röhre oder

einen Flintenlauf von ohngefähr 27 Centimeter Länge, welcher etwas gegen die Achse der Flasche oder Retorte geneigt ist. Diese legt man horizontal in den Ofen, so, dass die Röhre ohngefähr 10 Centimeter darüber hinausragt und Röhre und Retorte in entgegengesetzter Richtung abwärts geneigt sind (Fig. 3).

Man giebt dann Feuer; das Steinöl, welches dem Kalium noch anhing, verflüchtigt sich und kann in einer Glasvorlage an dem freien Ende der Röhre aufgefangen werden. Sobald das Steinöl aufhört zu destilliren, wird die Glasvorlage durch die ersetzt, welche das Kalium aufnehmen soll. Die Form der letztern ist fast gleichgültig und es kann die gewönliche Brunner'sche Vorlage angewandt werden. Indessen fanden wir es für einfacher, das Metall in einer rechtwinklichen kupfernen Büchse von 27 Centimeter Höhe, 10 Centimeter Breite und 18 Centim. Länge aufzufangen. Diese mit einem gewöhnlichen Deckel versehene Büchse ist an ihren schmalsten verticalen Seiten durchbohrt; ihre beiden Oeffnungen liegen einander so gegenüber, dass ihre Mittelpunkte sich auf einer geneigten Linie befinden, deren Achse der Neigung der Röhre oder des Flintenlaufes entspricht. Das freie Ende dieser Röhre geht durch einen etwas konischen, cylindrischen Ansatz, welcher in der obersten Oeffnung der Vorlage befestigt ist. Durch die unterste Oeffnung bewegt sich in einer Stopfbüchse ein eiserner Stab, um nach Belieben aus der Röhre die Verstopfung zu entfernen. Bevor dieser Apparat angesetzt wird, giesst man ungefähr $1^1/_2$ Liter Steinöl hinein, um ihn fast bis zu einem Drittel anzufüllen (a Fig. 3).

Nachdem die Vorlage befestigt ist, wird die Retorte mit vieler Vorsicht bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, indem man zu viel Brennmaterial vermeidet. Vom Beginn der Operation an befindet sich der Theil der Verbindungsröhre, welcher den Ofen berührt, einer ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt, während der Theil, welcher in die Vorlage hineinreicht, fast kalt ist. Dieser Umstand könnte das Festwerden der ersten Portionen des überdestillirenden Kalium und folglich eine Verstopfung der Röhre herbeiführen. Um dieser Unannehmlichkeit zuvorzukommen, wird der äussere Theil der Röhre und selbst der unmittelbar mit der Röhre in Berührung kommende Theil der Vorlage mit einer Weingeistlampe stark erhitzt. Bei dieser Vorsicht schmilzt das Kalium, welches sich bei der Dunkelrothglühhitze der Retorte

verflüchtigt, in der Verbindungsröhre, und fliesst ungehindert in das Steinöl der Vorlage. Wenn diese Destillation im Gange ist, glüht die Röhre ausserhalb des Ofens in einer Länge von 5 bis 10 Centimeter; alsdann entfernt man die Lampe und sucht sogar die Vorlage mittelst eines feuchten Tuches abzukühlen. Diese Temperaturerhöhung, welche von dem Flüssigwerden des Kalium herrührt, dessen latente Wärme beim Verdampfen sehr beträchtlich ist, bietet ein vortreffliches Mittel, den Gang der Destillation zu verfolgen. Denn, glüht die Röhre bis zum Eintritt in die Vorlage, so ist diess ein Zeichen, dass die Operation zu rasch geht; man muss alsdann die Röhre abkühlen und die Retorte etwas entblössen; wenn hingegen die Temperatur der Röhre an ihrem ganzen äusseren Theil herabsinkt, so ist diess ein Zeichen, dass sich das Kalium beim Eintritt in die Vorlage erstarrt, oder dass das Feuer nicht lebhaft genug ist. Man beseitigt diese Uebelstände entweder dadurch, dass man mit dem beweglichen Stabe den Weg bricht, oder dass man dem Ofen mehr Feuer giebt, indessen muss diess mit vieler Vorsicht geschehen.

Die Operation ist beendigt, wenn die Röhre zu glühen aufhört, insofern der Durchgang vollkommen frei und die Retorte zum intensiven Glühen gebracht ist. Man findet alsdann das Kalium in der Vorlage in Gestalt runder, vollkommen glänzender Stücke. Die Menge beläuft sich auf ohngefähr zwei Drittel der angewandten Masse. Es bleibt in der Retorte eine sehr schwammige Kohle zurück, welche etwas Kali enthält. Wenn das überdestillirende Kalium sehr unrein ist, oder wenn die Arbeit zu Ende geht, entwickeln sich brennbare Gase, welchen entweder durch die Stopfbüchse oder durch eine im Deckel des Recipienten angebrachte Oeffnung ein Ausweg verschafft werden muss.

Nach der Operation enthält die Verbindungsröhre stets etwas Kalium, welches nicht in die Vorlage floss und oft unrein ist. *Durch die Berührung der Luft kann dieses Product stark detonirend werden; um die dadurch entstehenden Gefahren zu vermeiden, muss man es sofort nach der Operation zerstören.* Es genügt hierzu, die Röhre nach dem Erkalten von der Retorte loszumachen und sie ganz in Wasser zu tauchen.

Das so bereitete Kalium ist hinreichend rein, um bei den meisten chemischen Operationen gebraucht zu werden; um es aber von den letzten Antheilen von Kohle, die es noch enthält,

zu befreien, muss man es einer zweiten, eben solchen Destillation unterwerfen.

Wir haben Stücke von 400 Grm. gehabt, welche wir zwei Mal destillirt hatten. Um Stücke von 50 bis 60 Grm. zu erhalten, schmolzen wir es unter Steinöl und liessen es unter diesem Oele durch einen ausgezogenen Trichter gehen*).

---

# XLI.

# Ueber ein neues Reagens auf Ammoniak und Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben.

Von

Dr. *F. L. Sonnenschein* in Berlin.

Bei einer früheren Gelegenheit**) ist dargethan worden, dass zur Bildung des unter Umständen in einer Molybdänsäure haltenden Flüssigkeit entstehenden gelben Niederschlages *drei* Factoren in *bestimmter* Menge nothwendig sind, nämlich neben der *Molybdänsäure, Ammoniak* und *Phosphorsäure.*

Diese Betrachtung, auf welcher die Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks ausser zum *Erkennen* noch unter Berücksichtigung der angegebenen Verhältnisse zum *quantitativen Abscheiden* der Phosphorsäure beruht, führt zu dem allgemeinen Schluss, dass eine Auflösung, welche zwei der angegebenen Factoren enthält, ein Reagens auf den dritten Factor abgiebt; d. h., dass, wie das molybdänsaure Ammoniak ein Reagens auf Phosphorsäure ist, Phosphorsäure und Ammoniak ein Reagens auf Molybdänsäure, und Molybdänsäure mit Phosphorsäure ein Reagens auf Ammoniak sein muss. Die Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse aber, welche ergeben, dass zur Hervorbringung des Niederschlags die Menge der Molybdänsäure

---

*) Wir haben nach demselben Verfahren Natrium mit gleichfalls günstigen Resultaten erhalten.

**) *Dissert. de molybdaeni acido. etc.* Im Auszuge d. J. LIII, p. 342.

dreissig Mal so gross als die der Phosphorsäure und fünfzehn Mal so gross, als die des Ammoniumoxyds sein muss, zeigt, dass Phosphorsäure und Ammoniak ein schlechtes Reagens auf Molybdänsäure, hingegen Molybdänsäure mit Phosphorsäure ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak abgeben müsse, da der Niederschlag nur 6,747 p. C. Ammoniumoxyd enthält. Diesen Schluss durch Thatsachen zu bestätigen, ist Zweck der vorliegenden Mittheilung.

Wie in dem erwähnten Aufsatze angeführt wurde, entsteht in einer durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Auflösung von molybdänsaurem Natron auf Zusatz der entsprechenden Menge Phosphorsäure ($\ddot{\ddot{M}}o : \ddot{\ddot{P}} = 30 : 1$) kein Niederschlag, sondern nur eine gelbe Färbung, und es ist die Bildung desselben von der Gegenwart eines Ammoniaksalzes abhängig. Es kann also durch eine solche Auflösung Ammoniak entdeckt werden.

Bei der Darstellung dieser Lösung muss jedoch berücksichtigt werden, dass, namentlich wenn Salpetersäure zum Ansäuren angewandt wird, sich leicht ein saures Salz abscheidet, welches von einem Ungeübten mit dem in Rede stehenden Niederschlag verwechselt werden könnte, obgleich er sich durch eine hellere Färbung von demselben unterscheidet. Es ist desshalb zweckmässiger, die molybdänsaure Natronlösung mit Chlorwasserstoffsäure anzusäuren, zu erwärmen, eine entstehende Trübung durch erneuten Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwinden zu machen, und dann die entsprechende Menge Phosphorsäure zuzusetzen. Die hierdurch entstehende goldgelb gefärbte Flüssigkeit kann nun als Reagens auf Ammoniak benutzt werden. Da es aber schwierig ist, die richtigen Verhältnisse zu treffen, so ist es einfacher, folgendes Verfahren bei der Darstellung der Lösung einzuschlagen. Man befreit den mehrerwähnten, durch Phosphorsäure in molybdänsaurem Ammoniak hervorgebrachten gelben Niederschlag durch Glühen vom Ammoniak, oxydirt den dunkelgefärbten Rückstand durch Erwärmen mit Salpetersäure, verjagt dieselbe durch Erhitzen, und löst nun den Rückstand in der erforderlichen Menge kohlensauren Natrons auf. Ist die Lösung blau oder grün gefärbt, so muss das Erwärmen mit Salpetersäure und das nachherige Glühen wiederholt werden.

Die erhaltene Salzmasse wird in Wasser gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und erwärmt, ein hierbei entstehender Niederschlag wird durch vermehrten Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst, wodurch man endlich die oben erwähnte Lösung in den richtigsten Verhältnissen erhält. Bei Anwendung derselben als Reagens muss beachtet werden, dass der gelbe Niederschlag im Allgemeinen die Eigenschaften einer unlöslichen Säure besitzt, welche nur mit den Alkalien und der Magnesia lösliche Verbindungen bei alkalischer Reaction eingeht, und nur durch einen Ueberschuss nicht flüchtiger organischer Säuren gelöst wird, also Einflüsse dieser Art bei Erzeugung desselben vermieden werden müssen.

Die Empfindlichkeit des Reagens wurde durch eine titrirte Lösung von Chlorammonium geprüft. Es ergab sich bei einer 10,000fachen Verdünnung noch eine deutliche Reaction, ja sogar zeigte sich eine solche noch bei 20,000facher Verdünnung, aber erst nach längerem Stehenlassen. Diese grosse Empfindlichkeit, welche die des Platinchlorids und der Weinsteinsäure als Reagens auf Ammoniak bei weitem übertrifft, ist nicht der einzige Vortheil, den das neue Verfahren bietet; es vermehrt der Umstand noch seine Brauchbarkeit, dass freie Säuren so wie andere Salze*) von keinem Einfluss dabei sind. Aus demselben Grunde ist es dem salpetersauren Quecksilberoxydul vorzuziehen, welches bekanntlich nur bei Gegenwart von freiem Ammoniak Anwendung findet.

Da es mir von Interesse schien, so habe ich verschiedene Substanzen nach dem neuen Verfahren auf Ammoniak untersucht, und theile einige Resultate dieser Versuche hier mit. Frischer Harn giebt mit der Auflösung einen flockigen, grünlichen Niederschlag, indess die überstehende Flüssigkeit durch reducirte Molybdänsäure bläulich gefärbt ist, ohne den Ammoniak-Niederschlag zu erzeugen. Dieser entsteht erst nach längerer Zeit, aber dann sehr deutlich.

Harn, frisch mit Alkohol gemengt, giebt einen viel geringeren flockigen Niederschlag, die Flüssigkeit ist grünlich blau,

*) Nur Kalisalze bilden einen ähnlichen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn ihre Lösung ziemlich concentrirt ist.

auch nach sehr langem Stehen bildet sich kein Ammoniak-Niederschlag.

Nach dem Genuss von Spargel giebt auch der frische Harn *sofort* eine Reaction auf Ammoniak. Es folgt hieraus, dass der Harn nicht immer Ammoniaksalze enthält, dass dieselben gewöhnlich erst mit der Zeit entstehen und dass die Bildung derselben durch Alkohol verhindert wird.

Harnstoff verhält sich gegen die Lösung indifferent.

In Cyanwasserstoffsäure lässt sich die fortschreitende Ammoniakbildung dadurch genau nachweisen.

In dem Safte der Runkelrübe wurde die Präexistenz der Ammoniaksalze ebenfalls auf die unzweideutigste Weise dargethan.

Der flockige Niederschlag, den das Reagens in Auflösungen organischer Körper hervorbringt, ist in vielen Fällen unbequem; man kann sie alsdann durch Fällungsmittel, welche auf Ammoniak keinen Einfluss haben, vorher entfernen. Wo keine Phosphorsäure zugegen ist, wendet man hierzu zweckmässig eine durch Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Auflösung von molybdänsaurem Natron an.

Um die Atmosphäre auf Ammoniak zu untersuchen, wurden mehrere zweihalsige Flaschen zu $^1/_4$ mit Phosphormolybdänsäure*) gefüllt und vermittelst eines Aspirators die Luft auf die Weise hindurchgezogen, dass sie durch die Flüssigkeit streichen musste. Es zeigte sich bald eine Reaction auf Ammoniak; da aber die Oertlichkeit, wo der Versuch angestellt wurde, eine abnorme Ammoniakbildung bedingte, so lassen sich aus diesem Versuche keine allgemeinen Schlüsse ziehen; ich werde denselben unter andern Umständen wiederholen und das Resultat mittheilen. Soll nun die so sehr nahe liegende Frage: ob das erwähnte Verfahren nicht auch zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks angewendet werden könne? beantwortet werden, so ist vorab festzustellen, ob die Zusammensetzung des Niederschlags constant sei und ob er sich von andern Verbindungen genau abscheiden lasse.

Nachdem ersteres bekanntlich durch vielfache Versuche ausser allen Zweifel gestellt worden, bleibt nur noch letzteres zu unter-

---

*) So könnte man das Reagens nennen.

suchen. Zu diesem Ende wurden bekannte Mengen von Ammoniaksalzen mit den verschiedensten Salzen, Kalisalze ausgenommen, gelöst und durch Phosphormolybdänsäure gefällt. Nach achtstündigem Stehenlassen wurde der Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und da reines Wasser milchicht durchläuft, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Das Ammoniaksalz wurde nun aus der Menge desselben nach der Annahme berechnet, dass er 6,747 p. C. Ammoniumoxyd enthalte. Obgleich die Versuche ziemlich genaue Resultate lieferten, so bedürfen dieselben einer viel häufigeren Wiederholung, als es mir bis jetzt möglich war, um mit Sicherheit über die Anwendbarkeit der neuen Methode in der quantitativen Analyse urtheilen zu können.

---

# XLII.

# Ueber eine neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure.

Von

***H. Rose.***

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Vor längerer Zeit stellte ich die Verbindung $S Cl_3 + 5\dddot{S}$ durch Behandlung von Chlorschwefel mit wasserfreier Schwefelsäure dar, und kurze Zeit darauf glückte es Regnault, das Schwefelchlorid $S Cl_3$ in einem andern Verhältnisse, mit 2 Atomen Schwefelsäure, zu verbinden. Regnault sah die von ihm erhaltene Verbindung, wie mit ihm die meisten Chemiker, als eine Schwefelsäure an, in welcher ein Drittel des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist, eine Vorstellungsart, welche auch auf die Verbindungen der Chromsäure und anderer metallischer Säuren mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Chloriden, die in der Zusammensetzung dem schwefelsauren Schwefelchlorid analog sind, ausgedehnt worden war.

Ich hatte schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass das höchste Schwefelchlorid, $S Cl_3$, sich auch in mehr als in zwei Verhältnissen mit Schwefelsäure verbinde, und dass diese

Verbindungen in den krystallisirten Producten enthalten sind, welche bei der Destillation der Auflösung eines Uebermaasses von wasserfreier Schwefelsäure in Chlorschwefel erhalten werden, dass es aber sehr schwer sei, dieselben von überschüssiger Schwefelsäure und von dem schwefelsauren Schwefelchlorid $\mathrm{S\,Cl_3} + 5\dddot{\mathrm{S}}$ zu trennen.

Als ich einst Chlorschwefel mit Chlorgas möglichst übersättigt hatte, liess ich denselben einen grossen Ueberschuss von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, so dass endlich aus der Auflösung ein Theil der Säure krystallinisch sich abschied. Die Flasche wurde darauf sogleich luftdicht verschlossen. Nach einiger Zeit hatte sich auch der flüssige Theil vollständig in glänzende Krystalle von weisser Farbe und von Seidenglanz verwandelt, welche sich selbst während der heissen Sommermonate mehrere Jahre hindurch unverändert erhielten.

Die Flasche war 17 Jahre hindurch aufbewahrt worden. Durch die Länge der Zeit hatte sich am Boden derselben eine geringe Menge von einer flüssigen Mutterlauge gebildet, aber von dem gläsernen Stöpsel, durch den die Flasche verschlossen war, bis fast auf den Boden derselben, war dieselbe mit strahlförmigen Krystallen angefüllt, welche im äussern Ansehen Aehnlichkeit mit den Krystallisationen einiger Arten von Zeolith, namentlich mit der des Mesotyps hatten. Beim Oeffnen der Flasche rauchte die Verbindung so stark wie wasserfreie Schwefelsäure, und explodirte wie diese auf Wasser geworfen; die Auflösung enthielt Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Die Analyse ergab, dass sie aus 31 Atomen Schwefel, 5 (Doppel-) Atomen Chlor und 90 Atomen Sauerstoff besteht, und dass also ihre Zusammensetzung durch die Formel $\mathrm{S\,Cl_3} + 30\dddot{\mathrm{S}}$ ausgedrückt werden kann.

Wir kennen also bis jetzt folgende 3 Verbindungen des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure:

1) $\mathrm{S\,Cl_3} + 2\dddot{\mathrm{S}}$
2) $\mathrm{S\,Cl_3} + 5\dddot{\mathrm{S}}$
3) $\mathrm{S\,Cl_3} + 30\dddot{\mathrm{S}}$.

# XLIII.
# Ueber die Thorerde und die Donarerde.

## *1. Aus einem Schreiben des Herrn Damour an H. Rose; d. d. 26. März.*

Dasselbe Mineral, welches unter dem Namen Orangit Bergemann analysirte, hat auch Damour, aus derselben Quelle bezogen, einer neuen Untersuchung unterworfen und statt der Donarerde nur Thorerde gefunden, die mit den Oxyden des Bleis, Mangans, Eisens, Urans und Calciums verunreinigt war. Die so verunreinigte Thorerde nun hat wahrscheinlich Herr Bergemann für die neue Erde gehalten.

(Pogg. Ann. LXXXV, 555.)

## *2. Aus einem Schreiben des Herrn Berlin an H. Rose; d. d. 4. April.*

Schon vor Bergemann hatte Berlin eine Analyse des sogenannten Orangits von Biörno bei Brevig gemacht, und das darin enthaltene Oxyd als Thorerde erkannt, vermengt mit geringen Mengen Uranoxyds, Eisenoxyds, Vanadinsäure, vielleicht auch Molybdänsäure. Nach Bergemann's Bekanntmachung untersuchte Berlin dasselbe Mineral quantitativ und fand in 100 Theilen:

| | | Sauerstoff. | Bergemann fand: | |
|---|---|---|---|---|
| Kieselsäure | 17,78 | 9,23 | $\dddot{Si}$ | 18,5 |
| Thorerde | 73,29 | 8,68 | Neues Oxyd | 74,33 |
| Kalkerde | 0,92 | | Wasser | 7,17 |
| Oxyde d. Natrons, Eisens, Zinns u. Vanadins | 0,96 | | | |
| Glühverlust | 7,12 | 6,23 | | |

entsprechend der Formel $\dot{Th}_3 \dddot{Si} + 2\dot{H}$, d. h. Thorit weniger 1 Atom Wasser, oder wenn man berücksichtigt, dass bei der Berechnung der Formel für den Thorit die Vertheilung des Wassers auf die andern beigemengten Silicate sehr willkührlich war, so kann man auch für die im Thorit enthaltene kieselsaure

Thorerde dieselbe Formel annehmen, und dann ist der Orangit ein reiner Thorit. Zur grösseren Vergewisserung über die Identität des Donaroxyds mit der Thorerde hat Berlin aus dem gereinigten aus dem Orangit erhaltenen weissen Oxyd das schwefelsaure und oxalsaure Salz dargestellt, welche in ihren Eigenschaften und ihrer quantitativen Zusammensetzung durchaus mit der schwefelsauren und oxalsauren Thorerde übereinstimmten.

Beiläufig hat Berlin die Beobachtung gemacht, dass die durch Glühen des oxalsauren Salzes erhaltene Thorerde nicht in Säuren unlöslich ist, wie die durch Glühen des Hydrats dargestellte Thorerde, sondern dass sich erstere allmählich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst und mit ihren characteristischen Eigenschaften wieder fällbar ist.

(Pogg. Ann. LXXXV, 556.)

### 3) *Aus einem Schreiben des Herrn Bergemann an Herrn Poggendorff, d. d. 10. April.*

Durch die Aehnlichkeit des Donaroxyds mit der Zirkonerde und Thorerde veranlasst, hat Bergemann aus dem Thorit Thorerde dargestellt, und die Eigenschaften dieser Erde von den gewöhnlich angenommenen abweichend, aber mit denen des Donaroxyds so übereinstimmend gefunden, dass er eine Identität der beiden Oxyde nicht für unwahrscheinlich hält. Die Thorerde lässt sich durch Kali nicht rein fällen, sondern bildet mit ihm eine Verbindung, die nach dem Trocknen gelblich ist. Die durch Ammoniak gefällte und geglühte reine Thorerde ist, wie das Donaroxyd, roth und verhält sich gegen Reagentien genau wie Donaroxyd; sie lässt sich auch durch Kalium reduciren, was die gelbliche Thorerde nicht thut. Das feine Pulver zeigt bei der Berührung mit der Weingeistflamme ein Verglimmen. Ein Unterschied findet zwischen dem Orangit und Thorit, so wie zwischen der Thorerde und der Donarerde nur noch im spec. Gew. statt und der Verf. hofft durch neue Untersuchungen Aufschluss über diesen Punkt geben zu können. Eben so glaubt er zufolge neuerer Versuche die Zusammensetzung der Thorerde mit $\dddot{\text{R}}$ bezeichnen zu müssen, wenn man aber $\dot{\text{R}}$ annehme, so sei die Zusammensetzung des Orangits $\text{Th}_3\,\dddot{\text{Si}} + 2\dot{\text{H}}$.

(Pogg. Ann. LXXXV, 558.)

# XLIV.
# Atomgewicht der Talkerde.

Von

**Bahr.**

(Im Auszuge aus *Oefvers. af Akad. Förh.* 1851, p. 303.)

Herr L. Svanberg trug folgende Mittheilung des Herrn Bahr vor:

Bei einer zufälligen Zertrümmerung einer grossen Stufe sibirischen Meteoreisens fiel aus demselben eine beträchtliche Menge Olivin heraus, von welcher ich 15 Grm. der Analyse unterwarf. Für die dabei erhaltene Talkerde bestimmte ich das Atomgewicht aus einer gewissen Art von Neugierde, mit einem so ungewöhnlichen Material, wie meteorische Talkerde ist, den Versuch anzustellen.

Nachdem die zuerst erhaltene Lösung des Minerals mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann wieder oxydirt war, wurde das Eisen durch Ammoniak und das Filtrat mit oxalsaurem Alkali und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Die filtrirte Lösung wurde mit reinem kohlensauren Natron zur Trockne gedampft und die kohlensaure Magnesia sorgfältig gewaschen und geglüht. Die Magnesia, so erhalten, löste ich in Essigsäure, versetzte diese Lösung mit sublimirter Oxalsäure, dampfte fast zur Trockne und wusch das ausgeschiedene oxalsaure Salz bis zu beträchtlicher Verminderung seines Volumens, worauf es geglüht wurde. Die so bereitete Magnesia enthielt weder Phosphorsäure, noch Mangan, noch Zink, und Rückstand von Alkali konnte wegen der Bereitungsart nicht geargwöhnt werden.

Das Atomgewicht der Talkerde wurde nun so bestimmt, dass ich eine gewogene Menge der reinen Magnesia in verdünnter reiner Schwefelsäure löste, wobei kein Aufbrausen bemerkbar war, die Lösung zur Trockne dampfte und den Rückstand gelinde glühte, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Drei Versuche ergaben:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1,6938 | Talkerde | lieferten | $Mg\dddot{S}$ | = | 5,0157 |
| 2. | 2,0459 | „ | „ | „ | = | 6,0648 |
| 3. | 1,0784 | „ | „ | „ | = | 3,1925 |

Legt man bei der Atomgewichtsberechnung das Atomgew. des Schwefels = 200,75 zu Grunde, so wird das Atomgewicht der Talkerde

1. = 255,32
2. = 254,92 } Mittelzahl = 255,223.
3. = 255,43

Rechnet man das Atomgewicht des Schwefels = 200, so wird das der Talkerde

1. = 254,944
2. = 254,534 } Mittelzahl = 254,842,
3. = 255,049

also sehr nahe übereinstimmend mit der von Svanberg und Nordenfeldt erhaltenen Zahl 254,504.

Es ist bemerkenswerth, dass die schwedischen Chemiker das Atomgewicht der Magnesia übereinstimmend höher gefunden haben, als Scheerer und Marchand, welche letzteren das natürliche kohlensaure Salz ihrer Untersuchung zu Grunde legten. Dass auf einer von beiden Seiten ein Fehler in der Methode liegen muss, scheint wahrscheinlich, obwohl man beiderseits so zuverlässige Atomgewichte, wie der Kohle und des Schwefels, zu Grunde legte. Der Einwurf über einen Rückstand von Alkali scheint durch die Bereitungsweise der oxalsauren Magnesia ziemlich beseitigt. Wie weit bei vorsichtigem Abrauchen des geringen Ueberschusses von Schwefelsäure etwas Salz verloren gehen könnte, musste der directe Versuch entscheiden. Gegen die von jenen beiden ausgezeichneten Chemikern mit dem Magnesit angestellten Versuche kann man wenigstens einwenden, dass bei einem so genauen für die Atomgewichtsermittelung bestimmten Versuch die Aufsammlung der Kohlensäure in Barytwasser keine sehr passende Manipulation ist.

# XLV.

# Notizen.

### 1) *Notiz über den Platinmohr und die Aethylquecksilberverbindung von Sobrero und Selmi.*

Von Dr. W. Knop.

Dass mancher Platinmohr einen organischen Körper enthält, geht schon zur Genüge aus den bis jetzt über ihn bekannten Thatsachen hervor. Gmelin hat p. 722 seines Lehrbuchs die Frage gestellt: Sollte das Zischen, das mancher Platinmohr beim Erhitzen zeigt, mit von einer Kohlenstoffverbindung etc. abzuleiten sein? Nach Gerhardt's Entdeckung einer Quecksilberäthylverbindung schien es wahrscheinlich, dass es auch eine Platinäthylverbindung gebe. Der folgende Versuch sollte diess entscheiden: Es wurden auf die Lösung von trocknem Platinchlorid in Alkohol anhaltend Stücke von Kalium oder Natrium geworfen. Man erhielt einen äusserst feinen, sich schwer absetzenden Platinmohr, der, wie der nach Descotils, wie Schiesspulver abblitzt, wenn er mässig erhitzt wird, und, in eine Flamme geworfen, stark funkelt. Er zersetzt sich langsam beim Trocknen und ist, abgesehen von seiner explosiven Natur, schon aus diesem Grunde nicht analysirbar. Aber er entwickelt im Verlaufe von 8 — 10 Tagen, besonders wenn man ihn mit Wasser befeuchtet ins Sonnenlicht legt, deutlichen Geruch nach Essigsäure und ist ohne Zweifel eine Aethylplatinverbindung.

Da Werther und Brückner bei Wiederholung der Versuche von Sobrero und Selmi die von diesen Chemikern angeblich erhaltene Verbindung von Quecksilber mit einem Körper der Aethylreihe nicht wieder erhielten, so behandelte man in derselben Weise, wie oben angegeben, die Lösung von Quecksilberchlorid in absolutem Alkohol. Das Product war ein Quecksilberoxychlorid, das Chlorkalium enthielt.

---

### 2) *Ueber das goldhaltige Glas.*

D. C. Splittgerber unterstützt seine frühere Ansicht, dass in dem farblosen mit Goldpurpur versetzten Glase das Gold als

eine höhere Oxydationsstufe vorhanden sei, aus welcher es beim Anwärmen des Glases in eine niedere übergehe und sich dann von der Kieselsäure trenne, durch folgenden Versuch: wird das gefärbte Glas geschmolzen, so entfärbt es sich *nur* wieder, wenn das Schmelzen im Sauerstoffgebläse geschieht und zwar wenn Blasen des Gases hineingebracht werden, aber selbst auch dann nur in geringer Quantität. Das beim Umschmelzen farblos gewordene Glas läuft beim Wiedererwärmen roth an, zum Beweiss, dass das Gold sich nicht im metallischen Zustande ausgeschieden hatte. Die Färbung hängt, nachdem sie einmal eingetreten ist, nicht von einem bestimmten niedrigen Temperaturgrade ab, sondern davon, dass jener Temperaturgrad durch Erwärmen von einem niedrigen aus erreicht werde.

Hr. Splittgerber theilt schliesslich einige Versuche zur Darstellung von gold- und platinhaltigem Glas mit, in denen er theils Kali-Kalkglas, theils Natron-Kalkglas unter Zusatz von Goldpurpur oder Goldchlorid, theils Natron-Kalk und Kali-Bleioxydglas unter Zusatz von Platinchlorid erzeugte. Das Resultat der Versuche rücksichtlich des Goldglases ist, dass die in Pogg. Ann. 61 mitgetheilten Mischungsverhältnisse die vortheilhaftesten für die schöne Rubinfarbe sind, demnächst der Satz 100 Th. Sand 62,5 Th. Pottasche, 25 Kreide, 2,5 Goldpurpur, das Natronglas gab ein dunkles, ins Braune übergehende Orange. Wird Gold ohne ein anderes Metalloxyd angewendet, so reducirt es sich sehr leicht zu Metall, daher nimmt man in den Fabriken zu Rubinglas meist Bleioxydglas.

Eine Mischung von 100 Th. Sand, 50 Th. Soda, 10 Kreide und 1,01 Platin, in Königswasser gelöst, schmolz gut und war von dem reducirten Platin gleichmässig mäusegrau gefärbt. Auch der mit starken Oxydationsmitteln versetzte Glassatz von 100 Th. Sand, 100 Mennige, 20 Salpeter, 20 Pottasche und 0,4 Platin gab ein grauliches trübes Glas. (Pogg. Ann. 1852, No. 4.)

---

### 3) *Ueber den Klinochlor aus der Grafschaft Chester (Pa.)*

Bei der Untersuchung des Minerals, dessen optische Eigenschaften von Blake (S. d. Journ. LV, 121) beschrieben sind,

ergab die qualitative Analyse von W. J. Craw Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Magnesia, Wasser und Spuren von Kalk, kein Eisenoxydul.

Die quantitative Analyse wurde durch Aufschliessen des Minerals mit kohlensaurem Natron bewerkstelligt. Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde wurden durch $\dot{Ba}\ddot{C}$ abgeschieden, dann mit Soda und Salpeter geschmolzen und aus der salpetersauren Lösung durch Ammoniak $\dddot{\overline{Fe}}$ und $\dddot{\overline{Al}}$; aus dem Filtrat das Chrom als Oxyd gefällt. Die Magnesia bestimmte der Verfasser durch phosphorsaures Natron, das Wasser durch Glühen. Die Zusammensetzung in 100 Th. war:

| | 1. | 2. | Sauerstoffgehalt im Mittel |
|---|---|---|---|
| $\dddot{Si}$ | 31,344 | 31,78 | 16,4 |
| $\dddot{\overline{Al}}$ | 17,467 | | |
| $\dddot{\overline{Fe}}$ | 3,855 | 22,71 | 9,8 |
| $\dddot{\overline{Cr}}$ | 1,686 | | |
| $\dot{Mg}$ | 33,44 | 33,64 | 13,4 |
| $\dot{H}$ | 12,599 | 12,599 | 11,2 |

Dies entspricht entweder der Formel $\dot{Mg}_3\dddot{Si}_2 + 3\dddot{\overline{R}}\dddot{Si} + 9\dot{Mg}\dot{H}$ oder $2\dot{Mg}_3\dddot{Si} + 3\dddot{\overline{R}}\dddot{Si} + 3\dot{Mg}_2\dot{H}_3$, welche Rammelsberg vorzieht. Es unterscheidet sich also der Klinochlor vom gewöhnlichen Chlorit durch seinen Gehalt an Chromoxyd.

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 222.)

---

## 4) *Ueber den Childrenit*

**von Rammelsberg.**

(Pogg. Ann. LXXXV, 543.)

Dieses seltene Mineral, welches auf einem Gange der George- und Charlotte-Grube bei Tavistock (Devonshire) mit Spatheisenstein, Quarz und Kupferkies vorkommt, bildet Rhombenoctaeder mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}67113:1:0{,}63912$. Die gelbbraunen, schwarzbraunen oder schwärzlichen Krystalle von lebhaftem Glasglanz sind durchsichtig, sitzen drusenartig auf dem Spatheisenstein, haben ein spec. Gew. $= 3{,}28 - 3{,}247$ und

eine Härte = 5. Sie geben beim Erhitzen ziemlich viel Wasser, färben die Löthrohrflamme blaugrün und reagiren mit Flüssen auf Eisen und Mangan. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mineral nach langer Digestion auf, die Lösung enthält Phosphorsäure, Thonerde, und die Oxyde des Eisens und Mangans. Ein geringer Kupfergehalt rührte von beigemengtem Kupferkies her.

Die quantitative Analyse wurde folgendermassen angestellt: die salzsaure Lösung des Childrenits, im Wasserbade abgedampft, wurde mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt, der Rückstand in Säure gelöst, oxydirt und mit Ammoniak gefällt. Der geglühte Niederschlag wurde durch Schmelzen mit Kieselsäure und kohlensaurem Natron untersucht. Das Resultat der Analyse für 100 Th. des Minerals war:

| | | | Sauerstoff |
|---|---|---|---|
| Phosphorsäure | 28,92 | | 16,20 |
| Thonerde | 14,44 | | 6,74 |
| Eisenoxydul | 30,68 | 6,81 | |
| Manganoxydul | 9,07 | 2,03 | 8,89 |
| Talkerde | 0,14 | 0,14 | |
| Wasser | 16,98 | | 15,09 |

Das ist annähernd ein Sauerstoffverhältniss $\dddot{\ddot{P}} : \ddot{M} : \dot{Fe} : \dot{H} =$ 15 : 6 : 8 : 15, und entspricht der Formel

$$(2\,\dot{R}_4\,\dddot{\ddot{P}} + \ddot{Al}_2\dddot{\ddot{P}}) + 15\,\dot{H}.$$

Das erste Glied der Formel ist in dem Triphylin enthalten, das zweite Glied mit $^1/_3$ des Wassergehalts bildet den Kalait.

---

### 5) *Der Meteorstein von Lixna von* Eichwald.

Zu der in Froriep's Notizen vom Jahre 1827 gegebenen Beschreibung des Meteorsteins, welcher am 30. Juni 1820 bei Lasdani unweit Lixna und Dünaburg fiel, giebt der Verfasser Bemerkungen über die genaueren Umstände beim Fall desselben und eine Analyse von Theodor v. Grotheus. Der aschgraue und sehr feinkörnige Aerolith bestand in 100 Th. aus

22 Nickeleisen, d. h. 20 Eisen + 2 Nickel,
9,5 Schwefeleisen — 6 „ + 3,5 Schwefel,
33,2 Kieselerde,

22,0 Eisenoxydül,
10,8 Talkerde,
1,3 Thonerde,
0,5 Kalkerde mit Spur von Mangan,
0,7 Chrom.

Er besteht also aus Metallen und Silicaten, von denen weisse runde Körner Anorthit oder Labrador, gelblich braune Olivin oder Granat, schwarze Augit zu sein scheinen. Die dicht gedrängten und stark glänzenden Krystalle von Nickeleisen durchsetzen die Steinmasse nach allen Richtungen und stellen sich auf der Bruchfläche derselben als kleine Adern dar. Dem Gefüge nach gleicht der Meteorstein im Allgemeinen einem Dolerit.

(Pogg. Ann. LXXXV, 574.)

---

### 6) *Untersuchung des sogenannten Eisenamianths.*

Ueber die Entstehung dieses Hohofenprodukts, welches als reine Kieselsäure betrachtet wird, herrschen noch Zweifel. Schnabel hat ein kurz- und parallelfaseriges Hüttenprodukt von 2,59 spec. Gew., welches als eine seidenglänzende schneeweisse Masse in einer Eisensau von der Olsberger Hütte in Westphalen sich vorfand, aus

| | |
|---|---|
| $\dddot{\text{Si}}$ | 98,13 |
| $\overline{\dddot{\text{Al}}}$ | 1,24 |
| $\dot{\text{Ca}}$ | 0,46 |
| $\dot{\text{Mg}}$ u. $\dot{\text{Fe}}$ | Spuren |

zusammengesetzt gefunden.

(Pogg. Ann. LXXXV, 462.)

---

### 7) *Ueber Petalit und Spodumen.*

Von C. Rammelsberg.

G. Rose's Beobachtung, dass die Spaltungsverhältnisse des Castor sowie seine chemische Zusammensetzung mit denen des

Petalits nahe übereinstimmen, hat Rammelsberg zu einer Wiederholung der Analysen des Spodumens und Petalits veranlasst. Die Mineralien wurden theils durch kohlensaures Natron, theils durch Flusssäure zersetzt, die Thonerde vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniaks abgeschieden und das Chlorlithium von den andern Chloralkalien durch ein Gemisch von 1 Th. absoluten Alkohol und 2 Th. Aether getrennt.

Die der Untersuchung unterworfenen Varietäten des Spodumens waren von Utö (a) und aus Tyrol (b). Spec. Gew. von a = 3,1327, von b = 3,137. Zusammensetzung in 100 Th. im Mittel aus je 3 Analysen:

| | a. | | Sauerstoff | Verhältn. | b. | | Sauerstoff | Verhältn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\dddot{Si}$ | 65,02 | | 33,78 | 10,1 | 65,53 | | 34,05 | 11,0 |
| $\overline{\dddot{Al}}$ | 29,14 | | 13,61 | 4,0 | 29,04 | | 13,56 | 4,4 |
| $\dot{Fe}$ | Spur | | | | 1,42 | 0,31 | | |
| $\dot{Ca}$ | 0,50 | 0,14 | | | 0,97 | 0,26 | | |
| $\dot{Mg}$ | 0,15 | 0,06 | | | 0,07 | 0,03 | | |
| $\dot{Li}$ | 5,47 | 3,00 | 3,33 | 1. | 4,49 | 2,46 | 3,09 | 1. |
| $\dot{Na}$ | 0,46 | 0,19 | | | 0,07 | 0,02 | | |
| $\dot{K}$ | 0,14 | 0,02 | | | 0,07 | 0,01 | | |

Aus vorstehendem Resultat leitet R. die Formel ab

$$\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 4 \overline{\dddot{Al}} \dddot{Si}_2,$$

die schon früher von v. Kobell vorgeschlagen war. Den neueren Untersuchungen des Spodumens von Norwich und Sterling (Messachusets) durch Brush, welche zu der Formel $\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 3 \overline{\dddot{Al}} \dddot{Si}_2$ führten, schenkt R. wenig Vertrauen, da Lithion und Natron nicht getrennt wurden und der Kieselsäuregehalt von dem anderer Analytiker beträchtlich abweicht.

Nach den Messungen deutlicher Spodumenkrystalle aus Norwich, die Dana, Hartwall und Hitchcock angestellt haben, ist der Spodumen mit dem Augit isomorph.

Der *Petalit*, welcher zur Analyse diente, war der blassröthliche aus Utö von 2,447—2,455 spec. Gew. Er wurde auf dieselbe Weise wie der Spodumen aufgeschlossen und analysirt und gab im Mittel aus fünf Analysen folgende procentige Zusammensetzung:

| | | | Sauerstoff | Verhältn. |
|---|---|---|---|---|
| $\dddot{Si}$ | 77,79 | | 40,42 | 19,1 |
| $\dddot{\overline{Al}}$ | 18,58 | | 8,67 | 4,1 |
| $\dot{Li}$ | 3,30 | 1,81 | 2,11 | 1 |
| $\dot{Na}$ | 1,19 | 0,30 | | |

d. i. nahezu 1:4:18, entsprechend der Formel $3\dot{R}\dddot{Si}_2 + 4\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}_2$.

Nach Plattner hat der Kastor kein Natron und ein Sauerstoffverhältniss von 1:6:27, also die Formel $\dot{Li}\dddot{Si}_3 + 2\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}_3$. Dennoch sind die Differenzen im $\dddot{Si}$ und $\dddot{\overline{Al}}$ gehalt beim Petalit und Kastor nicht grösser, als bei verschiedenen Analysen des nämlichen Minerals sich ergeben. Vorläufig müssen daher Kastor und Petalit für zwei verschiedene Mineralien gelten.

(Pogg. Ann. LXXXV, 544.)

---

### 8) *Kohlensaures Kupferoxyd-Natron.*

Von Gentele.

(*Oefvers. of Akad. Förhandl.* 1851. *p.* 259.)

Tröpfelt man ein wenig Kupfervitriollösung in eine concentrirte von kohlensaurem Natron, so löst sich die erste Fällung wieder auf, entsteht aber wieder bei mehr Zusatz der Kupferlösung. Der Niederschlag verwandelt sich nach einigen Tagen in ein grobes Krystallpulver, worunter sich vierseitige rhombische Prismen von 1 Centimeter Länge befinden. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen Kohlensäure und Wasser und die Krystalle werden schwarzbraun, ohne ihren Glanz und ihre Form zu verlieren. Sie besteht aus

| | | |
|---|---|---|
| $\dot{Na}\ddot{C}$ | 37,40 | |
| $\dot{Cu}$ | 27,90 | $\dot{Na}\ddot{C} + \dot{Cu} + 3\dot{H}$. |
| $\ddot{C}$ | 14,67 | |
| $\dot{H}$ | 20,03 | |

Dasselbe Doppelsalz ist, wiewohl auf andere Weise dargestellt, auch von Struve*) und Deville**) untersucht worden.

---

*) S. d. Journal LIV, 283.
**) S. d. Journal LIV, 244.

Die Arbeit Struve's ist auch Gentele durch briefliche Mittheilung bekannt.

---

## 9) *Krystallisation mittelst beständiger Cirkulation.*

Von Payen.

(*Compt. rend. XXXIV*, 16,578.)

Schon seit einiger Zeit beschäftigte ich mich, ein Mittel zu erlangen, verschiedene selbst wenig lösliche Substanzen in regelmässigeren und grössern Krystallen als nach den gewöhnlichen Verfahren zu erhalten.

Ich erreichte meinen Zweck durch die Vorrichtung eines sehr einfachen Apparates, in welchem eine beständige Circulation durch einen geringen Temperaturunterschied unterhalten wird. Er besteht aus einem mit einem Vorstoss versehenen Ballon, welche beide mit der zu lösenden Substanz gefüllt sind, und aus einem entfernt stehenden Gefässe, das durch zwei Röhren am untern Theile mit dem Ballon und am obern Theile mit dem Vorstosse communicirt. Sind die drei Gefässe und die beiden sie verbindenden Röhren mit der zu lösenden Flüssigkeit gefüllt, so findet eine Circulation der Flüssigkeit statt, sobald durch Erhitzen der beiden ersten Gefässe (des mit Vorstoss versehenen Ballons) im Wasserbade ein Temperaturunterschied gegen das entfernt stehende Gefäss erzeugt wird. Eine Spirituslampe genügt um diese Circulation 12 Stunden zu erhalten.

Die Cirkulation wird beständig die in dem erhitzten Ballon und Vorstoss enthaltene Substanz auflösen; die Auflösung, welche in das seitliche weniger erhitzte Gefäss geht, wird daselbst Krystalle absetzen, dann sich von Neuem sättigen, um dann neue krystallinische Theilchen auszuscheiden.

Die langsam und regelmässig unterhaltene Krystallisation, giebt grössere Krystalle; bei wenig löslichen Körpern muss man die Operation verlängern.

Bei Anwendung von Benzol und Schwefel erhielt ich Oktaeder, welche 100mal grösser waren als die, welche ich früher erhalten hatte.

---

### 10) Ueber einen Fundort der kohlensauren Strontianerde.

Von O. Root.

Man hat dieses Mineral neuerlich in den Gebirgen der Clinton-Gruppe in Oncida (Staat N. Y.) in Geoden gleichzeitig mit Cölestin gefunden, welcher letztere dasselbe als weissen Ueberzug bedeckt. Der Cölestin in Begleitung von Spatheisenstein, Kalkspath, Quarz und Schwerspath von den Clinton- und Niagara-Bergen war längst bekannt, aber den Strontianit, obwohl als Barystrontianit diesen Gebirgen zugeschrieben, hat man früher selten in Sammlungen gesehen.

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 264.)

---

### 11) Ungeheure Beryllkrystalle.

Die merkwürdigen Granitadern in den Hochlanden zwischen dem Merimmac und Connecticut (N. Hamps.) bestehen bei Grafton (1 Meile südlich von Glass Hill) meistens aus Quarz und Feldspath und enthalten Berylle, deren Grössenverhältnisse ausserordentlich sind. Prof. Hubbard theilt darüber Folgendes mit: Zwei Krystalle waren ausgestellt, von denen der eine $6^1/_4$ Fuss lang war und einen Durchmesser von ungefähr 1,1 F. in den Prismenflächen hatte. Die letzteren hatten eine Länge von 4 F., also einen Kubikinhalt von 14,7 F., welcher bei dem spec. Gew. = 2,675 einem Gewicht von 2445 Pfund entspricht. Die Pyramidenflächen waren $2^1/_4$ F. lang, hatten an der Basis 20 Zoll, an der Spitze 4 Zoll Durchmesser, also ein Gewicht von 468 Pfd. Der ganze Krystall wog demnach 2913 Pfund. Der zweite Krystall, dem ersten ähnlich, entsprach einem Gewicht von 1076 in 1 Fuss seiner Länge.

(Sill. Amerc. Journ. XIII, 264.)

---

## Literatur.

Die Chemie in ihrer Anwendung auf das Leben und die Gewerbe. In zwei Theilen. Erster Theil: Anfangsgründe der Chemie. Zweiter Theil: Angewandte Chemie. Von Dr. A. Duflos, ausserord. Professor der Chemie a. d. Universität Breslau. Erster Theil: Anfangsgründe der Chemie. Mit 135 Abbild. Breslau, P. Hirts Verlag 1852. (25 Sgr.)

---

Fig. 1.

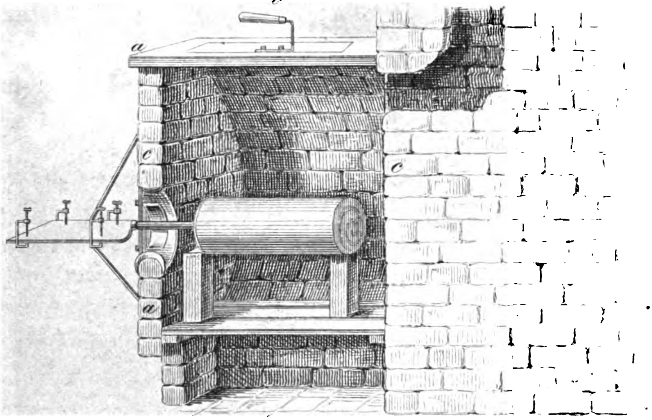



Fig. 2.

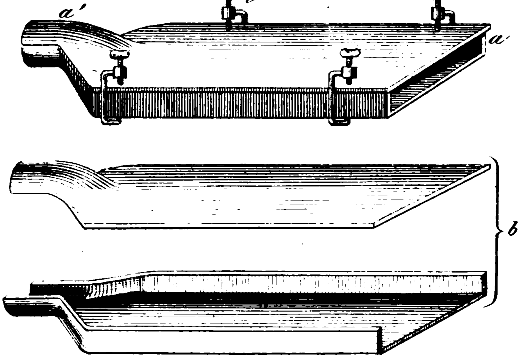
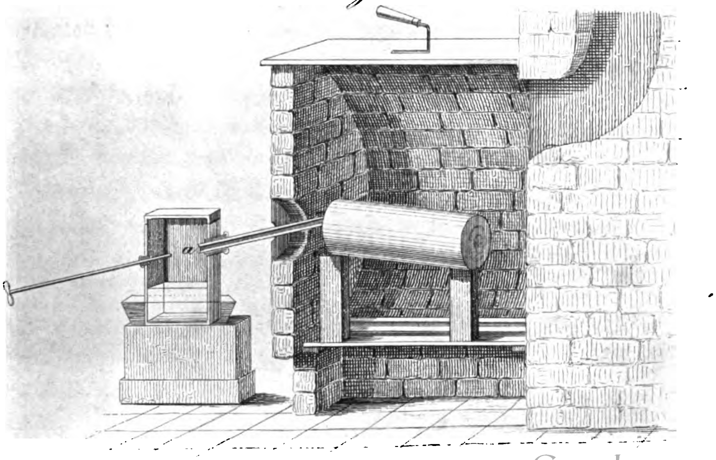



Fig. 3.



# XLVI.

# Ueber die wasserfreien organischen Säuren.

Von

***Charles Gerhardt.***

*I.*

*(Compt. rend. XXXIV, 755.)*

Bekanntlich ist es bisher noch nicht gelungen, die wasserfreien Säuren darzustellen, welche die dualistische Theorie in den benzoesauren, essigsauren, zimmtsauren, buttersauren und überhaupt in den Salzen der einbasischen Säuren fertig gebildet annimmt. Es ist kaum möglich, nach dieser Theorie einzusehen, warum den wasserhaltigen, einbasischen Säuren zur Umwandlung in wasserfreie Säuren das eine Atom Wasser nicht durch ähnliche Verfahren entzogen werden kann, welche mit Erfolg bei den zweibasischen Säuren angewandt worden sind.

Zufolge der von Laurent und mir geltend gemachten Ansichten ist die Unmöglichkeit, die wasserfreien einbasischen Säuren durch einfache Entwässerung zu erhalten, eine nothwendige Folge der Constitution der einbasischen Säuren, welche, nach uns, nicht ein Atom Wasser enthalten, wie die dualistische Theorie annimmt. Wir unterscheiden die einbasischen Säuren von den zweibasischen gerade dadurch, dass nur die letzteren in ihrem Molekül den zur Ausscheidung eines Atoms Wasser nöthigen basischen Wasserstoff besitzen. Dieser Unterschied wird durch die Bezeichnungsweise ganz deutlich, welche ich vor einigen Jahren für die Formeln organischer Verbindungen vorgeschlagen habe.

Wenn aber diese Betrachtungsweise die Möglichkeit ausschliesst, eine wasserfreie Säure durch die Entwässerung des

Moleküls einer einbasischen Säure zu bilden, so schliesst sie nicht die Existenz von Körpern aus, welche zweimal die Elemente einer einbasischen Säure weniger Wasser enthalten, und deren Formel folglich im Verhältniss zu der ihrer einbasischen Säure verdoppelt werden muss.

Die Versuche, welche ich jetzt mittheile, werden ein allgemeines Verfahren kennen lehren, durch welches ich die erwähnten wasserfreien Säuren mit Leichtigkeit erhalte, und welches zeigen wird, dass diese wirklich zwei Moleküle ihrer entsprechenden einbasischen Säuren enthalten.

Zufolge dieser Ansicht enthält die *wasserfreie Benzoesäure* zweimal die in der wasserhaltigen Benzoesäure enthaltene Atomgruppe und ich bereite daher die wasserfreie Benzoesäure durch doppelte Zersetzung zweier Benzoylverbindungen, durch die Einwirkung eines benzoesauren Alkalis auf Benzoylchlorür.

Zu diesem Zweck wird getrocknetes benzoesaures Natron, $C_7H_5NaO_2$, mit einem gleichen Aequivalent Chlorbenzoyl, $C_7H_5OCl$, gemischt, und diese Mischung in einem Sandbade bis 130° erhitzt. Es bildet sich eine helle Auflösung, welche einige Grade über der angezeigten Temperatur, Kochsalz ausscheidet. Das mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschene Product hinterlässt einen weissen, in schönen schiefen Prismen krystallisirenden Körper, welcher bei 33° schmilzt, ohne Zersetzung flüchtig vollkommen neutral ist und

$$C_{14}H_{10}O_3$$

enthält.

Kochendes Wasser verändert diesen Körper allmählich in wasserhaltige Benzoesäure: diese Umwandlung geschieht durch die ätzenden Alkalien fast augenblicklich.

Ein neuer Beweis, dass die wasserfreie Benzoesäure zweimal die nämliche Atomgruppe enthält, oder dass die wasserfreie Benzoesäure das Benzoat der Benzoesäure ist (*benzoate benzoique*), liegt darin, dass man in der vorigen Reaction das benzoesaure Alkali durch ein zimmtsaures, cuminsaures, salicylsaures ersetzen kann, wodurch neue wasserfreie Säuren, aber mit zwei verschiedenen Gruppen erhalten werden; man wird demnach stets durch doppelte Zersetzung alkalisches Chlorür und zimmtsaure, cuminsaure, salicylsaure Benzoesäure erhalten. Dieses sind geruchlose Oele, welche schwerer als Wasser und unlöslich in diesem sind,

die aber von kochendem Wasser schnell in Zimmtsäure und Benzoesäure, in Cuminsäure und Benzoesäure, in Salicylsäure und Benzoesäure umgewandelt werden.

Die grosse Verschiedenheit der Flüchtigkeit, welche gewisse wasserfreie Säuren darbieten, benutzte ich, um die *wasserfreie Essigsäure* darzustellen, bevor ich selbst das Acetylchlorür zu machen wusste. Man bereitet diese wasserfreie Säure leicht, wenn das Chlorbenzoyl mit einem Ueberschuss von geschmolznem essigsauren Alkali erhitzt wird. Sie ist eine vollkommen farblose, sehr bewegliche, stark strahlenbrechende Flüssigkeit, welche einen ausserordentlich starken Geruch besitzt, der dem der krystallisirbaren Essigsäure ähnlich aber kräftiger ist und gleichzeitig an den der Weissdornblüthen erinnert. Zufolge der Analyse enthält sie

$$C_4H_6O_3.$$

Sie ist demnach die essigsaure Essigsäure; sie kocht constant bei 137°, ist schwerer als Wasser und mischt sich nicht unmittelbar damit; nur wenn sie lange Zeit mit Wasser geschüttelt oder gelind damit erwärmt wird, löst sie sich unter Umwandlung in gewöhnliche Essigsäure darin auf.

Die Einwirkung, welche die Alkaloide auf die neuen wasserfreien Säuren ausüben, unterscheidet diese auch sehr deutlich von den wasserfreien Säuren, welche den zweibasischen Säuren entsprechen. Man erhält nämlich nicht Amin- oder Anilidsäuren, sondern neutrale Amide und Anilide, nämlich das *Acetanilid* und das *Benzanilid*, walche in prächtigen Blättern krystallisiren und aus

$C_8H_9NO$, Acetanilid,
$C_{13}H_{11}NO$, Benzanilid,

bestehen.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen fand ich ein vortreffliches Mittel, welches in der organischen Chemie noch nicht angewendet worden ist, und welches zur Darstellung vieler Chlorüre, die zur Bildung der wasserfreien Säuren nöthig sind, vortheilhaft sein wird. Es ist das *Oxychlorür des Phophors;* diese Flüssigkeit veranlasst die doppelte Zersetzung vieler Salze eben so lebhaft wie die des Wassers; ich konnte dadurch unter andern das *Acetylchlorür* $C_2H_3OCl$ isoliren, welches eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit ist, die bei 56° siedet, an feuchter

Luft etwas raucht und von Wasser sofort in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Mit diesem neuen Chlorür hoffe ich noch andere Acetylderivate durch doppelte Zersetzung zu erhalten.

Ich begnüge mich einstweilen mit dieser summarischen Angabe meiner Versuche, welche ich noch weiter ausdehnen werde.

Wenn ich schon heute hieraus einen allgemeinen Schluss ziehen darf, so möchte ich sagen, dass nicht allein die sehr kleine Anzahl der unter dem allgemeinen Namen der *Alkohole* bekannten Körper die Fähigkeit besitzt, die sogenannten einfachen und zusammengesetzten *Aether* zu bilden; denn ich glaube gezeigt zu haben, dass meine neuen wasserfreien Säuren in Bezug auf ihre wasserhaltigen Säuren das sind, was der Aether zum Alkohol ist. Wenn die allgemeine Annahme wahr ist, dass der Alkohol und der Aether ein Molekül Wasser darstellt, in welchem 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch den Kohlenwasserstoff $C_2H_5$, *Aethyl*, ersetzt sind, so wird man durch meine Versuche dazu geführt, die nämliche Theorie auf die organischen Säuren anzuwenden; und man wird z. B. das Essigsäurehydrat und seine wasserfreie Säure betrachten als ein Molekül Wasser, in welchem ein oder zwei Atome Wasserstoff durch die Gruppe $C_2H_3O$ ersetzt sind, wie es folgende Vergleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,\ \text{Wasser}\quad \left.\begin{matrix}(C_2H_5)\\H\end{matrix}\right\}O,\ \text{Alkohol}\quad \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}O,\ \text{Essigsäure}$$

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O,\ \text{Aether}\quad \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O\ \ \begin{matrix}\text{wasserfreie}\\\text{Essigsäure.}\end{matrix}$$

$HCl$, Chlorwasserst. $(C_2H_5)Cl$, Chloraethyl $(C_2H_3O)Cl$, Acetylchlorür.

## II.

### *Briefliche Mittheilung des Verfassers an den Herausgeber.*

Folgende neue wasserfreie Säuren habe ich denen zuzufügen, welche ich der letzten der Akademie mitgetheilten Abhandlung angegeben habe.

Die *essigsaure Benzoesäure (l'acétate benzoique)* oder die benzoesaure Essigsäure *(benzoate acétique)* wird leicht erhalten durch die Einwirkung des Acetylchlorürs auf benzoesaures Natron; die Einwirkung ist sehr energisch und geschieht beim Zusammenkommen der beiden Körper. Das sirupartige Product wird mit Wasser und mit kohlensaurem Natron gewaschen; es

ist ein Oel, welches schwerer ist als Wasser und welches einen sehr starken angenehmen Geruch nach spanischem Wein besitzt. Man reinigt es leicht durch Schütteln mit Aether und Filtriren, wenn es nöthig ist; der Aether wird bei gelinder Wärme verdampft. Die so erhaltene essigsaure Benzoesäure gab bei der Analyse die Verhältnisse:

$$C_9H_8O_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\(C_7H_5O)\end{matrix}\right\} O.$$

Wenn sie destillirt wird, beginnt sie bei 150° zu sieden; es geht aber nur *wasserfreie Essigsäure, essigsaure Essigsäure, (acétate acétique)* über, der Siedepunkt fährt schnell fort zu steigen; hält man bei ohngefähr 280° inne, und lässt man den Rückstand erkalten, so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse von wasserfreier Benzoesäure *(benzoate benzoique)*. Ich betrachte diese Metamorphose als eine doppelte Zersetzung zweier Moleküle essigsaurer Benzoesäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O,$$

Diese Zersetzung der essigsauren Benzoesäure wird Ihnen vollkommen Rechenschaft geben über die Erzeugung der wasserfreien Essigsäure aus dem Benzoylchlorür und dem essigsauren Kali. Denn man hat:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Essigsaures Kali Essigsaure Benzoesäure.

Augenscheinlich findet die Bildung der wasserfreien Essigsäure nach dem eben angegebenen Verfahren in Folge der Einwirkung der Wärme auf die essigsaure Benzoesäure statt.

Die *essigsaure Cuminsäure* oder die *cuminsaure Essigsäure (acétate cuminique ou cuminate acétique)* wird eben so wie die essigsaure Benzoesäure erhalten. Frisch bereitet ist sie ebenfalls ein Oel und schwerer als Wasser, von demselben Geruch wie die letztere, nur schwächer. In einem verschlossenen Glase behält sie ganze Stunden hindurch ihren flüssigen Zustand, sobald aber der Stöpsel gelüftet wird, bilden sich Anfangs lange Nadeln, bis allmählich das ganze Oel zu einer farblosen oder gelblichen Masse erstarrt, welche die Consistenz des geronnenen Olivenöls hat. Die Analyse dieses Körpers (ölartig oder fest) gab die Verhältnisse:

$$C_{12}H_{14}O_3 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_{12}H_{11}O \end{matrix}\right\} O.$$

Die *cuminsaure Cuminsäure* oder die *wasserfreie Cuminsäure* ist ebenfalls ein schweres Oel von schwachem Geruch; sie bleibt lange Zeit flüssig, allmählich aber bilden sich in der öligen Masse glänzende Rhomboeder und das Ganze gerinnt wie die vorige Verbindung.

Oelartig oder fest enthält die cuminsaure Cuminsäure

$$C_{20}H_{22}O_3 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\} O.$$

Endlich habe ich auch die *cuminsaure Benzoesäure (cuminate benzoique)*

$$C_{17}H_{16}O_3 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ C_7\,H_5\,O \end{matrix}\right\} O$$

und die *zimmtsaure Benzoesäure (cinnamate benzoique)*

$$C_{16}H_{12}O_3 = \left.\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$$

analysirt.

Es sind Oele, welche schwerer als Wasser und fast geruchlos sind und welche man durch Aether nach dem bei der essigsauren Benzoesäure angegebenen Verfahren rein erhält. Die Destillation zersetzt sie ebenfalls. Kochendes Wasser verwandelt sie in die Säuren, indessen ist die Einwirkung ziemlich langsam; zur schnellen Umwandlung muss man ätzende Alkalien anwenden.

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit der wasserfreien Buttersäure, Baldriansäure, Nitrobenzoesäure, und ich gedenke, Ihnen baldigst meine Resultate mittheilen zu können.

Endlich verdient noch der Siedepunkt der wasserfreien Essigsäure der Betrachtung; ich fand diesen bei 137°—138°; nun siedet das Essigsäurehydrat bei 119°, also um 19° niedriger; eben so wie 1 Aethyl, $C_2H_5$, wenn es 1 At. Wasserstoff des Wassers substituirt, den Siedepunkt dieses um 31,5°, und 2 Aethyl, wenn sie 2 Wasserstoff des Wassers substituiren, um 2 Mal 31,5° erniedrigen, eben so erhöht $C_2H_3O$ den Siedepunkt des Wassers um 19° und $2C_2H_3O$ um 2 Mal 19°.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ siedet bei } 100^\circ.$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ Alkohol siedet bei } 100^\circ - 31{,}5^\circ = 78{,}5^\circ.$$

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ O Aether siedet bei $100^0 - 2.\ 31{,}5^0 = 27^0$.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ O Essigsäure „ „ $100^0 + 19^0 = 119^0$.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ O wasserfreie Essigsäure „ „ $100^0 + 2.\ 19^0 = 138^0$.

---

# XLVII.

# Ueber die Gerbsäuren und eine Classe neuer stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Gerbsäurereihe.

Von

***Ad. Knop*** und Dr. ***W. Knop.***

## *Erster Theil.*

Es ist in der neuesten Zeit die Reihe derjenigen Säuren, welche sich durch ein hohes Atomgewicht, eine grosse Anzahl Sauerstoffäquivalente und durch die Eigenschaft, unter dem Einflusse von Alkali eine grosse Menge Sauerstoff aufnehmen zu können, auszeichnen, von besonderem Interesse geworden. Bezeichnet man diese Säuren allgemein mit dem Namen *Gerbsäuren*, so umfasst diese Benennung, neben der Eichengerbsäure, die in den Flechten aufgefundenen Säuren und andere, die hier und da schon nach einem bestimmten Gesetze sich abstufende Reihen bilden. Diese Säuren sind durch die verschiedensten Pflanzenfamilien verbreitet und boten bisher in Hinsicht ihres Vorkommens, in der Art, wie sie Pflanzenbasen und andererseits Pflanzenfarbstoffe begleiten, oder mit diesen letzteren selbst zusammenhängen, schon manche Punkte dar, die von dem Chemiker wie von dem Physiologen mehrfach beachtet wurden. Endlich betrifft es gerade Glieder dieser Kette, von welchen es nachgewiesen wurde, dass sie in ihrer Zusammensetzung eine Gruppe von Elementen in solcher Form einschliessen, dass diese beim Austreten als Zucker oder wenigstens als sogenanntes Kohlehydrat auftreten, und es sind kürzlich durch Rochleder

und dessen Schüler, durch Higgin, Schunck, Strecker, bereits thatsächliche Beweise für eine solche Zusammensetzung geliefert worden.

Bei alle dem verdienen gerade diese Säuren noch besonders ein sorgfältiges Studium, da ihre Salze bis jetzt noch nicht zur Genüge untersucht wurden; selbst bei den gewöhnlichen Gliedern dieser Reihe herrschen über ihre Atomgewichte noch Zweifel. Es liegt dieser Umstand offenbar begründet in der Schwierigkeit, mit diesen Säuren Verbindungen von chemisch richtiger Zusammensetzung zu bekommen, indem meistens die an Basen gebundenen Säuren entweder leicht veränderlich, oder ihre Salze unlöslich oder nicht krystallisirbar sind.

Die Salze dieser Säuren mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich und würden sich zur Darstellung der im Wasser unlöslichen Verbindungen eignen, wenn nicht gerade sie die Eigenschaft hätten, den Sauerstoff der Luft direct zu absorbiren. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Darstellung der Salze gelingen werde, wenn durch Gegenwart eines den Sauerstoff gleichfalls absorbirenden Körpers ihre Oxydation verhindert würde.

Wir haben, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, mehrere Säuren dieser Classe mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt. Die Flüchtigkeit der schwefligen Säure und die Energie, womit das Salz sich an der Luft oxydirt, liessen vermuthen, dass die nicht flüchtigen Gerbsäuren hierdurch ihre Ammoniaksalze erzeugen und diese durch die Wirkung überschüssigen schwefligsauren Ammoniaks vor Oxydation geschützt bleiben müssten. Die Versuche haben nun einerseits den vermutheten Erfolg bestätigt, andererseits aber auch noch zur Entdeckung einer neuen allgemeinen Methode zur Darstellung von stickstoffhaltigen Abkömmlingen dieser Reihe geführt, die sich nicht mehr als blosse Ammoniaksalze betrachten lassen, sondern vor der Hand vielmehr als eine Reihe von Amiden anzusehen sein dürften.

Wir beabsichtigen nun, von jetzt an die verschiedenen Gerbsäuren einem ausführlichen Studium in der angegebenen Beziehung zu unterwerfen, theilen jedoch schon jetzt die ersten Resultate mit, die wir bei Behandlung der Eichengerbsäure und Gallussäure mit schwefligsaurem Ammoniak erhielten, bemerken indessen noch, dass sich ähnliche Resultate bei vorläufigen Ver-

suchen mit einigen anderen Säuren dieser Reihe auch schon ergeben haben.

Fügt man zur Lösung von Eichengerbsäure in Alkohol ein Gemisch von etwa 1 Th. vollkommen übersättigtem schwefligsauren Ammoniak und 5—6 Th. Ammoniak, so tritt ein lebhaftes Erwärmen der Flüssigkeit ein, es wird eine auffallend grosse Menge Ammoniak gebunden und die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkler, doch keineswegs in der Weise, wie wenn man die Gerbsäure allein mit Ammoniak sieden lässt. Man kann auch bei abwechselndem Zusatze von Ammoniak und schwefligsaurem Ammoniak beobachten, dass die Färbung, die nach dem Zusatze des ersteren eintritt, durch letzteres wieder aufgehoben wird. Die Färbung nimmt eine constante Intensität an und schreitet dann nicht weiter. Man dunstet das Product, sobald man so viel vom Gemische hinzugesetzt hat, dass es schwach nach Ammoniak riecht, im Wasserbade ein und bekommt dadurch eine klebrige braune Masse von eigenthümlichem Geruche.

Diese Masse ist ein complicirtes Product, dessen Untersuchung allein uns noch längere Zeit beschäftigen wird, da es je nach dem Grade, in welchem der Alkohol durch Zusatz von Ammoniak wässeriger wird, und nach dem Verhältnisse, in dem man schwefligsaures Ammoniak und Ammoniak anwendet, verschieden ausfällt. Es enthält oder giebt wenigstens bei nachfolgender weiterer Behandlung veränderliche Mengen des unten beschriebenen neuen Körpers, und von einem braunen, nicht krystallisirenden Rückstande, der schweflige Säure chemisch gebunden und nicht unwahrscheinlich das Kohlehydrat enthält, das beim Zerfallen der Gerbsäure aus derselben austritt; unter anderen Zufällen, wie es scheint, auch gallussaures Ammoniak. Verfährt man nach den oben angegebenen speciellen Angaben und kocht man die Masse dann mit Alkohol, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Man giesst die obere und hellere von der unteren braunen dickflüssigen Masse ab, kocht letztere mehrmals mit Alkohol aus und lässt die vereinigten Alkoholauszüge verdunsten. Es scheidet sich mit dem Verdunsten des Alkohols eine weisse Masse in kleinen Krystallen aus, die man sammelt und durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung reinigt. Um sie von etwa beigemengten anderen organischen Säuren frei zu erhalten, löste man sie in mit Salzsäure angesäuertem Wasser,

worin sie etwas schwerer löslich ist, als in reinem. Man erhielt sie in schönen Krystallblättern von einem Viertelquadratzoll an Grösse, meistens in prächtig fettglänzenden, dem blossen Auge quadratisch erscheinenden Tafeln von einer Quadratlinie Grösse, äusserst dünn, und als blendend weisse, gegen Eisensalze höchst empfindliche Tafeln. Dieser Körper hat viele Eigenschaften mit der Gallussäure gemein; man kann nicht verkennen, dass der die Gerbsäure und Gallussäure charakterisirende Kern noch darin enthalten ist. Er ist stickstoffhaltig und eine schwache Säure, somit eine Art von Amidsäure. Wir wollen sie einstweilen *Tannigenamsäure* nennen, bis wir in der Folge durch weitere Versuche die Natur dieses Körpers besser ermittelt haben, und hier nur seine Eigenschaften der Hauptsache nach beschreiben.

Aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und auf eisenfreien Filtern behandelt, erhält man blendend weisse, stark fettglänzende, dünne Krystallblätter, die unter dem Mikroskope aus feinen, aneinander gelagerten Prismen gebildet erscheinen. Die eine Basis der Prismen ist meist ohne Modification und schneidet die beiden Seiten für das blosse Auge rechtwinkelig, unter dem Mikroskope beobachtet man leicht eine Abweichung vom rechten Winkel. Der spitze Winkel, unter dem die Basis die eine Seite der Prismen schneidet, betrug unter dem Mikroskope gemessen 88°, doch fanden sich auch einige Krystalle, bei denen die Basis mit der Kante das rechtwinkelige Fadenkreuz des Mikroskops genau deckten. Die andere Basis der Prismen erschien vielfach modificirt, meist unvollständig ausgebildet. In Wasser ist dieser Körper fast schwerlöslich, in mit verdünnter Salzsäure angesäuertem Wasser, wie es scheint, noch etwas schwerer löslich, die Löslichkeitsdifferenz in beiden Flüssigkeiten kalt und siedend sehr gross, daher leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen. Der geringste Eisengehalt des Papieres färbt die Krystalle mit einem Stiche ins Milchblaue bei unverändertem Fettglanze. Kalilauge zersetzt die Säure schnell mit rothbrauner Färbung, ähnlich wie Gallussäure; mit Ammoniak übergossen, wird sie gleichfalls zersetzt, und je nach dem Zutritte der Luft durchläuft die Flüssigkeit blaue, purpurne, braunrothe Färbungen. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert sie Ammoniak, dem, wenn nicht hinreichend Natronkalk vorhanden ist, eine flüchtige Base, Anilin oder eine der verwandten, beigemengt ist.

Mit conc. Platinchloridlösung übergossen und unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Salpetersäure damit erhitzt, fällt fast der ganze Stickstoff als Chlorplatinammonium nieder, während die Säure vollständig unter starkem Aufbrausen zerstört wird. Mit essigsaurem Blei giebt die Lösung der Säure ein Bleisalz, das Essigsäure enthält. Mit conc. Schwefelsäure übergossen, verhält sie sich genau wie Gallussäure, sie erhitzt sich damit lebhaft, die Masse erstarrt, auf Zusatz von Wasser fällt ein weisses Pulver nieder, das wie Gallussäure aussieht. Wir haben die auf diesem Wege ausgeschiedene Säure noch nicht analysirt und genauer untersucht, wodurch offenbar die Natur unserer Säure, wenn sie durch Behandlung mit Schwefelsäure in Gallussäure übergeht, sogleich ausser Zweifel gestellt sein wird; sie scheint aber unveränderte Tannigenamsäure zu sein.

Die hier beschriebene Säure ist, wenn Robiquet's Analyse richtig ist, von der Gallusaminsäure, die er durch Behandeln von bei 130° getrockneter Gallussäure mit trockenem Ammoniakgas erhielt, $= NH_2, C_{14}H_6O_9$, in ihrer Zusammensetzung hinreichend verschieden; sollten sich beide in Zukunft identisch erweisen, so müsste Robiquet's Angabe unrichtig sein. Unsere Säure, aus mit Salzsäure haltendem Wasser dargestellt, reagirte in conc. Lösung sauer und enthielt weder Schwefel noch Chlor; der Rückstand, von der Verbrennung mit Soda und Salpeter in Salpetersäure gelöst, gab mit Silberlösung und Chlorbariumlösung keinen Niederschlag.

*Analyse.* Die Substanz ist in Sauerstoff mit vorgelegtem gekörnten Kupferoxyd und Kupferdrehspänen verbrannt. Die Stickstoffbestimmung geschah mit Natronkalk. Der aus 1 Grm. Substanz erhaltene Salmiak verbreitete beim Uebergiessen mit Kali neben dem Geruche nach Ammoniak deutlich einen anilinähnlichen Geruch; wendet man weniger Substanz an, und mischt man sie mit viel Natronkalk, so bleibt die vorgelegte Salzsäure absolut farblos und liefert einen völlig weissen Salmiak beim Eindunsten. Das während der Verbrennung entwickelte Gas brennt nicht mit der Flamme eines Kohlenwasserstoffs, sondern mit der des reinen Wasserstoffs. Um eine etwaige Beimischung von Anilin oder derartigen flüchtigen Base zu erkennen und den daraus entspringenden Fehler zu vermeiden, ist die Salzsäure nach der Verbrennung im vorher gewogenen Tiegel eingedunstet

und 1) der erhaltene Salmiak direct gewogen, 2) dieser Salmiak in Platinsalmiak verwandelt und auch dieser gewogen, endlich 3) durch Glühen des letzteren der Platingehalt desselben bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind:

*1. Wasserbestimmungen.* 0,381 Substanz 1. Bereitung feinblätterig krystallisirt gaben bei 100° getrocknet 0,051 Wasser = 13,9 p. c.

0,841 Substanz derselben Bereitung gaben bei 120° 0,117 Wasser = 13,9 p. c.

0,5405 Substanz 2. Bereitung gaben bei 120° getrocknet 0,0775 Wasser = 14,3 p. c.

0,925 Substanz 2. Bereitung gaben 0,131 Wasser = 14,1 p. c.

*2. Elementaranalyse.* 0,2834 bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,527 Kohlensäure = 0,1437 Kohlenstoff = 50,60 p. c. Kohlenstoff und 0,104 Wasser = 0,01155 Wasserstoff = 4,06 p. c. Wasserstoff.

*3. Stickstoffbestimmung.* 0,323 bei 120° getrocknete Substanz gaben 1) als Salmiak direct gewogen, 2) die ganze Menge in Platinsalmiak verwandelt, 3) der Platingehalt in letzterem:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1) Salmiak | 0,107 = 0,028 | Stickstoff = 8,61 | p. c. Stickstoff |
| 2) Platinsalmiak | 0,408 = 0,031 | Stickstoff = 9,5 | p. c. Stickstoff |
| 3) Platin | 0,187 = 0,0264 | Stickstoff = 8,17 | p. c. Stickstoff |

Man sieht aus der letzten Bestimmung, dass dem Salmiak 1) eine geringe Menge einer Basis von höherem Atomgewichte beigemengt sein musste, in Folge deren Vorhandenseins der Stickstoffgehalt, wenn man ihn aus 2) berechnet hätte, zu hoch ausgefallen sein würde. Diese Resultate führen für die wasserhaltige Säure zu der Formel: $C_{42} H_{20} N_3 O_{23} + 9HO$ und für die bei 120° getrocknete $C_{42} H_{20} N_3 O_{23}$, wie folgt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 50,60 | 42 | = | 252 | 50,60 |
| H | 4,06 | 20 | = | 20 | 4,02 |
| N | 8,17 | 3 | = | 42 | 8,42 |
| O | 37,17 | 23 | = | 184 | 36,96 |
| | 100,00 | | | 498 | 100,00 |

Wir versuchten, ob es möglich sei, den Stickstoff in dieser Säure so zu bestimmen, dass man die Säure mit conc. Lösung von Platinchlorid übergoss und dann mit einigen Tropfen Salpetersäure und Salzsäure erhitzte. Durch unerwartet heftiges Aufschäumen erlitten wir einen Verlust, nichtsdestoweniger betrug der berechnete Stickstoffgehalt 7,4 p. c. und es scheint,

dass man, wenigstens bei manchen Körpern, den Stickstoff so bestimmen kann.

Was nun die obige Formel anbetrifft, so enthalten wir uns an diesem Orte weiterer Betrachtungen über die Constitution der Gerbsäure und ihren Zusammenhang mit der Gallussäure, weil wir bereits den Weg gefunden zu haben glauben, binnen Kurzem weitere Thatsachen beibringen zu können. Durch Veränderung des Verhältnisses von schwefligsaurem Ammoniak zum Ammoniak und auch durch Behandeln mit Schwefelammonium haben wir nämlich bereits weitere Körper erhalten, die schweflige Säure enthalten, so wie einige interessante Umwandlungsproducte der neuen Säure dargestellt. Auch haben wir durch Behandeln von Gallussäure mit schwefligsaurem Ammoniak ein vollkommen weisses, krystallisirbares und zu einer Analyse geeignetes Ammoniaksalz dargestellt und ziehen es daher vor, dies weiter in einer nächstfolgenden Abhandlung mitzutheilen. Nur sei hier noch kurz der Zusammenhang der neuen Säure mit der Gallussäure durch die Formeln dargestellt und die neueste Abhandlung Strecker's über die Gerbsäure berücksichtigt. Nimmt man 3 Atome Gallussäure oder die Gallussäure selbst dreibasisch, so hat man ihr Ammoniaksalz $= 3\ (C_{14}H_6O_{10}) + 3NH_4O = C_{42}H_{30}N_3O_{33}$. Es ist nun: $C_{42}H_{30}N_3O_{33} = C_{42}H_{20}N_3O_{23} + 9HO + HO$.

Hiernach unterscheidet sich die krystallisirte wasserhaltige neue Säure durch ein Minus von einem Aeq. Wasser vom gallussauren Ammoniak und die bei 120° getrocknete durch ein Minus von 10 Aq. Wasser von demselben Salze.

Strecker hat kürzlich nachgewiesen, dass die Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Gallussäure Zucker liefert und diesen Vorgang durch die Formel:

$$C_{40}H_{18}O_{26}\ \text{Gerbsäure} + 10HO = 2\ (C_{14}H_8O_{12}) + C_{12}H_{12}O_{12}$$

ausgedrückt; die Formel der Gerbsäure hat er durch eine neue Analyse begründet.

Es ist schwer, nach unseren noch unvollständigen Untersuchungen diese Formel mit der obigen in Zusammenhang zu bringen, wenigstens kann die Gallussäure, die nach unserer Formel 42 Atome Kohle enthalten muss, nicht durch ein Zerfallen der Gerbsäure gebildet werden. Dazu müsste man Strecker's Formel mindestens auf 60 At. Kohlenstoff erhöhen,

worauf dann allerdings nach Abzug der Gallussäure mit 42 At. Kohlenstoff ein Kohlehydrat $C_{18}H_3O_3$ übrig bleiben könnte, $C_{60}H_{27}O_{39} - C_{42}H_{24}O_{36} = C_{18}H_3O_3$. Dieses letztere möchte dann beim Sieden mit Schwefelsäure erst in Zucker übergeführt werden, was nicht so unwahrscheinlich ist, da nach den Reactionen der Gerbsäure, und der ihr verwandten Säuren, der Zucker schwerlich präexistirend darin enthalten ist. Wir werden in Zukunft, sobald wir den Rückstand von der Bereitung der Tannigenamsäure, ferner den durch conc. Schwefelsäure aus dieser gebildeten Körper und das gallussaure Ammoniak analysirt haben, auf diesen Punkt ausführlich zurückkommen.

Was nun schliesslich die von uns vorläufig angenommene Benennung unserer neuen *Tannigenamsäure* anbetrifft, so ist die Säure jedenfalls in Beziehung auf den Zusammenhang der bis jetzt bekannten Amidsäuren mit ihren Ammoniaksalzen nicht als eine Amidsäure zu bezeichnen, weil die austretenden Atome Wasser nicht der Anzahl Ammoniakatome entsprechen. Sollte es sich indessen zeigen, dass die durch concentrirte Schwefelsäure daraus erzeugte Säure wirklich unveränderte und nicht eine um Wasserelemente davon verschiedene Säure ist, so dürfte dieser Name, der ihre Abstammung und Entstehung aus Ammoniak ausdrückt, wohl nicht unpassend erscheinen.

---

# XLVIII.

## Ueber das Verhalten der nitrirten Zuckerverbindungen zu reducirenden Mitteln.

Von

*Ad. Knop* und Dr. *W. Knop*.

Wir haben uns seit einiger Zeit damit beschäftigt, den Nitrozucker und Nitromannit durch reducirende Mittel zu zerlegen oder umzuwandeln. Als geeignete Mittel zeigten sich durch einige vorläufige Versuche das schwefligsaure Ammoniak und das Kupferchlorür.

1) *Der Nitrozucker.* Man bereitet ihn nach dem bekannten Verfahren. Lässt man ihn im Sommer unter Wasser liegen, so

wird er weich, lässt sich kneten, klebt an den Fingern und giebt ununterbrochen, wenn man ihn auf einer Glastafel an der Luft liegen lässt und mit einer zweiten Glasplatte drückt, eine durch Salpetersäure stark saure Flüssigkeit ab. Dabei verbreitet er keine salpetrigen Dämpfe. Bringt man ihn in ein Gemisch von Alkohol und Aether, so löst er sich; doch nur bei einem gewissen Verhältnisse beider Flüssigkeiten erhält man eine gleichartige Lösung, bei anderen bekommt man eine Lösung, die sich in zwei farblose Schichten theilt. Lässt man in dem einen oder anderen Falle die Flüssigkeit mit schwefligsaurem Ammoniak mehrere Stunden sieden, so wird die Zuckerverbindung ziemlich vollständig zersetzt; man erkennt diesen Zeitpunkt daran, dass die Lösung des Nitrozuckers, in Wasser gegossen, keine Trübung und keine Häute von Nitrozucker mehr absetzt.

Die vollständige Zersetzung des Nitrozuckers erreicht man auf diesem Wege indessen nicht so leicht. Das Gas, das sich bei diesem Versuche entwickelte, wurde aufgefangen und untersucht. Es bestand in schwefligsaurem Ammoniak, Aether und Alkoholdampf, salpetrigsaurem Aethyloxyd, kohlensaurem Ammoniak und der Hauptsache nach in Stickgas, das je nach der Stärke des Siedens mit Stickoxydgas, immer indessen nur mit einigen Procenten desselben, beladen war. Die Flüssigkeit bleibt dabei, wenn man ein vollkommen gesättigtes schwefligsaures Ammoniak anwendet, völlig farblos.

Löst man den Nitrozucker in einem Gemische von Alkohol und Aether und fügt dann eine Lösung von einem zu seiner Zersetzung mehr als hinreichend grossen Quantum Kupferchlorür in Ammoniak dazu, füllt die Flasche, worin der Versuch angestellt wird, bis fast zum Stöpsel damit an, versieht diesen letzteren mit einem Gasleitungsrohre, dessen anderes Ende unter Wasser taucht, und stellt den ganzen Apparat in die Sonne, so entweicht mit dem Sieden des Aethers eine verhältnissmässig geringe Menge Gas. Nachdem man die Lösung 2 Tage lang in der Sonne hatte stehen lassen, erhitzte man im Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung der Zuckerverbindung, die hier viel schneller als bei dem Versuche mit schwefligsaurem Ammoniak vor sich geht und nach kurzem Sieden beendigt ist. Das ganze Gas, das sich bei der Zersetzung von 5 Grm. Nitrozucker entwickelte, betrug etwa 4—5 Cubikzoll und enthält daher von den Zersetzungsproducten

des Zuckers keinen Bestandtheil in einem der angewandten Zuckermenge entsprechenden Verhältnisse.

Dieses Gas enthielt Aether und Alkoholdampf mit geringen Mengen kohlensauren Ammoniaks. Nach lange fortgesetztem Waschen mit Wasser und Mischen mit seinem gleichen Volum Wasser liess es sich durch den Funken nicht im Eudiometer entzünden. Stickgas war jedenfalls dieses Gas hauptsächlich; dem Aetherdampfe, der zuerst mit übergeht, ist immer eine geringe Menge salpetrigs. Aether mit beigemengt.

Die Flüssigkeit enthält nun, wenn man den Nitrozucker mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt hat: schwefelsaures, salpetersaures, salpetrigsaures und kohlensaures Ammoniak. Wenn man mit Kupferchlorür behandelt, so erkennt man die oxydirende Wirkung des Nitrozuckers augenblicklich an der Zunahme der Farbenstärke der Anfangs blassblauen Ammoniaklösung, die rasch immer tiefer blau wird. Man hat nach der Reaction neben überschüssigem Kupferchlorür: Kupferchloridammoniak, kohlensaures Ammoniak und eine grosse Menge salpetrigs. Ammoniak. Lässt man daher die Flüssigkeit, mag man mit schwefligsaurem Ammoniak oder mit Kupferchlorürammoniak gearbeitet haben, nach der schon vollendeten Zersetzung des Zuckers lange Zeit fortsieden, so entwickelt sich durch die Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks fortwährend Stickgas.

Wir haben nun die alkoholische Lösung destillirt. Im Destillate hat sich kein neuer oder überhaupt durch Zersetzung des Zuckers gebildeter Körper, ausser geringen Mengen Salpeteräther, finden lassen. Im Rückstande, auch in dem, der durch freiwilliges Abdunsten bleibt, haben wir die Säuren einerseits und andererseits die Basen bestimmt. Die von der Behandlung mit Kupferchlorür her erhaltene Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium vom Kupfer befreit, die auskrystallisirenden Salze waren nur Salmiak, das salpetrigsaure Ammoniak machte sich überall durch die beim Abdunsten im Wasserbade eintretende Gasentwickelung bemerkbar. Wenn man dann die Flüssigkeit mit Kreide, Aetzkalk oder kohlensaurem Bleioxyd eintrocknete und die Masse mit Wasser auszog, so bekam man, ausser salpetersauren oder salpetrigsauren Salzen, kein Salz einer organischen Säure, und in der Flüssigkeit selbst, wenn man sie mit einer Säure neutralisirt und die Kohlensäure ausgetrieben hatte, entstand mit

neutralen Salzen derselben Basen kein Niederschlag, es können also nicht organische Säuren weiter gebildet werden.

Wir vermutheten daher, dass sich bei Zersetzung dieser Nitroverbindungen der Kohlenstoff auf das Ammoniak übertrüge. Um zu ermitteln, in welcher Verbindung der Kohlenstoff des Zuckers bliebe, lösten wir 5 Grm. Nitrozucker in einem Gemische von Aether und Alkohol, setzten dazu eine filtrirte Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, dann die völlig klare Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak und bewirkten die Zersetzung durch Sieden im Wasserbade. Es schlug sich mit eintretender Zersetzung kohlensaurer Kalk in Verbindung mit einem Kupferchlorürsalze nieder, man filtrirte ab und liess die Hälfte der Lösung freiwillig abdunsten. Zu dem concentrirten Rückstande setzte man Oxalsäure, die unmittelbar eine Menge brauner salpetriger Dämpfe entwickelte, allen Kalk und bis auf eine Spur das Kupfer ausfällte. Man liess nun wieder freiwillig verdunsten, trocknete den Rückstand ein und erhielt nichts weiter als einen Rückstand von oxalsaurem Ammoniak, dem noch etwas Salmiak beigemengt war.

Die andere Hälfte der Lösung haben wir mit Salpetersäure stark übersättigt und längere Zeit an der Luft stehen gelassen, um sie von salpetriger Säure zu befreien, dann mit einem Ueberschusse von Aetzkalk destillirt und das Destillat in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Diese Lösung ist zur Trockne verdunstet und in 4 Fractionen mit Platinchlorid gefällt worden, um danach das Vorhandensein flüchtiger Basen zu bestimmen. Alle vier Niederschläge enthielten aber zwischen 43,4—44,4 p. c. Platin, es ist daher keine flüchtige Base neben Ammoniak vorhanden gewesen.

*Nitromannit.* Uebergiesst man Nitromannit mit conc. Schwefelsäure, die man in 2—4 p. c. Wasser verdünnt hat, nach dem Abkühlen der Mischung auf einem flachen Schälchen, und stellt dieses auf den Boden eines grossen Becherglases, das man mit einer Glasplatte zudeckt, so füllt sich dieses mit stark sauren Dämpfen von Salpetersäure. Diese sind nicht braun, sondern farblos.

Mit schwefligsaurem Ammoniak zersetzt sich der Nitromannit bei Anwendung von 5 Grm. erst nach 6 — 8stündigem Sieden, im Rückstande war immer noch etwas unzersetzter Nitromannit. In der Flüssigkeit fand sich eine grosse Menge schwefelsaures

Ammoniak, nebst salpetersaurem Ammoniak, salpetrigsaurem Ammoniak; die übrigen Erscheinungen sind dieselben wie beim Nitrozucker. Wendet man ein Gemisch von schwefligsaurem Ammoniak und Kupferchlorür-Ammoniak zugleich an, so lässt sich die oxydirende Wirkung des Nitromannit an dem erst entstehenden rothen schwefligsauren Kupferoxydoxydulsalze deutlich beobachten, das in blaues Kupferchloridammoniak dadurch übergeführt wird. Alle Resultate waren dieselben wie die vorigen, nur in der einzigen Thatsache verschieden, dass hier aus einem völlig mannitfreien Nitromannit zweifellos Mannit reducirt wurde; demnach ist auch die früher schon von uns angegebene Thatsache, dass mit Salzsäure sauer gemachte Lösungen von Nitromannit bei der Behandlung mit Metallen reducirten Mannit liefern, bestätigt, so wie die spätere Angabe von Dessaignes, dass Schwefelammonium den Nitromannit reducire. Dass es uns früher nicht gelang, auf letzterem Wege ebenfalls den Nitromannit zu reduciren, mag darin gelegen haben, dass wir ein nicht völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Ammoniak anwandten und daher braune Zersetzungsproducte erhielten. Es entstehen ebenfalls mit schwefligsaurem Ammoniak gefärbte Lösungen, wenn das Ammoniak nicht vollkommen mit schwefliger Säure gesättigt ist.

Alle Zersetzungsproducte zusammengerechnet haben uns nun ergeben, dass bei der Reduction des Nitrozuckers Kohlensäure und Wasser und wahrscheinlich Ammoniak gebildet werden. In einer Flüssigkeit, der von vorn herein Chlorcalcium zugefügt worden war, betrug allerdings der gefällte kohlens. Kalk bei Weitem nicht so viel, wie es die in 5 Grm. Zucker enthaltene Menge Kohlenstoff forderte, allein es entwich im Zersetzungsacte mit dem Stickgase stets kohlens. Ammoniak, und wir haben daher geschlossen, dass die beträchtliche Menge Salmiak, salpetrigsaures Ammoniak, die bekanntlich beim Sieden mit frisch gebildetem kohlensauren Kalke die Kohlensäure austreibt, die Ursache sei, dass wir viel zu wenig kohlensauren Kalk bekamen. Eine Erklärung dieser Zersetzung ist übrigens sehr wohl möglich. Ist der Nitromannit $C_{12}H_8O_6 + 6NO_5$, so hat man: $C_{12}H_8O_6 + 6NO_5 = C_{12}H_8N_6O_{36}$.

$$C_{12}H_8N_6O_{36} + 4HO = 12CO_2 + 3NH_3 + 3HO + O_{13}$$
$$= 12CO_2 + 2(NH_4O, NO_5) + NH_4O, NO_3.$$

Das salpetrigsaure Ammoniak liefert durch seine eigene Zersetzung in der Hitze Stickgas; das salpetersaure Ammoniak mag durch die schweflige Säure, jedenfalls durch Kupferchlorür selbst, auch wieder weiter reducirt werden. Ganz ähnlich kann man sich die Zersetzung des Nitrozuckers denken.

---

# XLIX.

## Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure.

Von

*L. Chiozza.*

(*Compt. rend. t. XXXIV, No.* 16,598.)

E. Kopp zeigte in seiner Arbeit über den Tolubalsam und seine Derivate, dass durch Reduction der Nitrozimmtsäure mit Schwefelwasserstoffammoniak ein in Warzen krystallisirbares Alkaloid, sowie ein gelbliches Harz gebildet werde. Als ich im Laboratorium Gerhardts Versuche mit den Nitroproducten der Cinnamylreihe anstellte, vorzüglich um die schöne Arbeit Chancel's über das Nitrobenzamid mit dem Nitrocinnamid zu wiederholen, wurde ich auch veranlasst, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure zu untersuchen; die erhaltenen Resultate weichen von denen Kopp's ab, wahrscheinlich aber desswegen, weil dieser Chemiker eine weingeistige Lösung der Nitrozimmtsäure anwandte, während ich mit wässriger Lösung arbeitete.

Wenn eine Lösung der Nitrozimmtsäure in Schwefelwasserstoffammoniak bis zum Sieden erhitzt wird, so bildet sich nach einigen Minuten ein reichlicher Niederschlag von Schwefel. Die Reduction ist vollständig, wenn eine hinreichende Menge von Schwefelwasserstoffammoniak angewandt wird; wird das Product schwach mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erhält man eine durch ein Harz stark gefärbte Flüssigkeit, welches in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Die filtrirte und

bei gelinder Wärme verdampfte Flüssigkeit liefert nach einiger Zeit kleine, braune, durch vieles Harz verunreinigte Krystalle.

Dieser neue Körper bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren in kochendem Wasser, schöne, vollkommen weisse, seidenartige Krystalle. Der bei 100° getrocknete Körper gab folgende Resultate:

I. 0,252 Grm. Substanz gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

II. 0,333 Grm. Substanz gaben 0,912 Grm. Kohlensäure und 0,155 Grm. Wasser.

III. 0,178 Grm. Substanz gaben 15,5 C. C. Stickstoff bei 15° und 746 m. m. Druck.

Dieses giebt in Procenten:

| | I. | II. | III. | Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| C | 74,6 | 74,6 | — | 74,5 |
| H | 5,0 | 5,1 | — | 4,9 |
| N | — | — | 10,0 | 9,9 |
| O | — | — | — | 10,7 |
| | | | | 100,0 |

Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel $C_9H_7NO$ überein. Da nun die Nitrozimmtsäure $C_9H_7NO_4$ ist, so würde der neue Körper, welchen man *Carbostyril* nennen könnte, einfach durch Desoxydation der Nitrosäure gebildet. Es ist indessen wahrscheinlich, dass die Einwirkung complicirter ist, und sich zuerst eine Säure $C_9H_9NO_2$ bildet, welche durch Elimination von 1 Atom Wasser, das Carbostyril erzeugt.

Dieses besitzt weder die Eigenschaften einer Säure noch die einer Base. Es ist ziemlich löslich in kochendem Wasser, aus dem es sich fast vollständig beim Erkalten wieder ausscheidet. Alkohol und Aether lösen es mit Leichtigkeit. Chlorwasserstoffsäure löst es etwas leichter als reines Wasser. Beim Erkalten einer kochenden chlorwasserstoffsauren Lösung, erhält man seidenglänzende Krystalle, welche von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehen und keine Chlorwasserstoffsäure enthalten.

In Ammoniak ist es unlöslich, während es sich leicht und ohne Zersetzung in einer concentrirten Kalilösung auflöst. Einige Zeit mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt, verändert es sich nicht und Ammoniak fällt es im krystallinischen Zustande.

Wird es mit Silberoxyd gekocht, so erzeugt sich eine Verbindung mit diesem, welche in kochendem Wasser unlöslich ist,

und aus welcher die Säuren es unverändert abscheiden. In der Wärme schmilzt das Carbostyril zu einem farblosen Oele, welches beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse gesteht. Längere Zeit der Wärme ausgesetzt, sublimirt es unzersetzt in glänzenden Nadeln. In einer unten zugeschmolzenen Röhre mit Stücken von Kali erhitzt, entwickelt es kein Ammoniak, aber man sieht ölartige Tropfen sich an den kälteren Theilen der Röhre condensiren.

Dieses neue Product scheint ein flüchtiges Alkaloid zu sein, ähnlich dem Anilin, dem es sich im Geruch nähert. Zufolge seiner Reactionen sieht man, dass das Carbostyril betrachtet werden kann, als das Nitril einer der Carbanilsäure ähnlichen Säure, in welcher das Anilin durch das Styrilin ersetzt ist, das heisst durch die Basis, welche man durch Reduction des Nitrocinnamins (Nitrostyrol) erhalten muss.

Das Carbostyril würde daher dem Carbanil entsprechen:

$$C_7H_7NO_2 - H_2O = C_7H_5NO$$

Carbanilsäure — Carbanil

$$C_9H_9NO_2 - H_2O = C_9H_7NO$$

Carbostyril.

---

# L.

# Bismaethyl, ein neues wismuthhaltiges organisches Radical.

Von

Dr. ***Breed.***

(*Sill. Americ. Journ. Vol. XIII,* 404.)

Die zur Darstellung der neuen Verbindung angewendeten Substanzen sind die Kaliumlegirung des Wismuths und Jodäthyl. Wismuth-Kalium wurde bereitet, indem das feine Pulver von 4 Th. Wismuth und 5 Th. rohem Weinstein in einem bedeckten hessischen Tiegel nach und nach bis zur Weissgluth erhitzt und bei dieser Temperatur 1/2 Stunde erhalten wurde; der noch mit glühenden Kohlen gefüllte Ofen wurde dann luftdicht verschlossen,

und langsam erkalten gelassen. Das Wismuth-Kalium findet sich am Boden des Tiegels als eine blättrig-krystallinische, silberweisse Masse, die oft nach der Abkühlung flüssig oder weich bleibt, streng alkalisch schmeckt und mit Wasser in Berührung Wasserstoffgas entwickelt. Die Legirung ist brüchig und leicht zu pulvern; an der Luft zersetzt sie sich bald, wenn sie nicht in dicken Stücken und verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Jodäthyl wurde auf die bekannte Weise durch Phosphor, Jod und 90 p. C. Alkohol dargestellt.

Die Bereitung des Bismäthyls geschieht am zweckmässigsten auf folgende Art: fein gepulvertes Wismuth-Kalium wird in eine schmale Flasche gebracht, in welche schnell ein Ueberschuss von Jodäthyl gegossen wird, man verschliesst sogleich den Apparat durch einen Kork, dessen Entwicklungsrohr in eine mit Eis gekühlte Vorlage führt. In kurzer Zeit beginnt die Einwirkung unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, wobei der Ueberschuss des Jodäthyls abdestillirt. Vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade kann zur Beschleunigung der Einwirkung bisweilen angewendet werden. Die Flasche wird hierauf mit ausgekochtem destillirten Wasser theilweise gefüllt, luftdicht verschlossen und auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Masse weich und das Jodkalium gelöst ist. Der Inhalt von 10 oder 12 so behandelten Flaschen wird in eine mit Kohlensäure gefüllte weite Flasche gebracht und hier mit einer grossen Menge Aether wiederholt geschüttelt. Zu der ätherischen Lösung giesst man luftfreies Wasser und destillirt den Aether davon völlig ab. Unter dem Wasser sammelt sich dann das Bismäthyl an, welches durch Destillation mit Wasser, Schütteln mit etwas verdünnter Salpetersäure und Trocknen über Chlorcalcium gereinigt wird. Hierbei muss stets die Luft ausgeschlossen sein und daher wurde zu allen diesen Operationen der von Löwig und Schweizer beschriebene Apparat *) angewendet.

Die Analyse des Bismäthyls ist mit Kupferoxyd leicht und vollkommen auszuführen und das Wismuth in der Verbindung lässt sich völlig durch rauchende Salpetersäure oxydiren. Die Resultate der Analyse sind:

---

*) S. d. Journ. XLIX, 387.

| | | | | Atome | berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 24,81 | 24,38 | 24,27 | 12 | 24,44 |
| Wasserstoff | 5,24 | 5,27 | 5,26 | 15 | 5,08 |
| Wismuth | 69,95 | 70,47 | 70,47 | 1 *) | 70,48 |

entsprechend der Formel Bi $Ae_3$.

Das Bismäthyl ist dünnflüssig, schwach gelblich, von 1,82 spec. Gew., hat einen sehr unangenehmen, dem des Stibäthyls ähnlichen Geruch und verursacht selbst in geringsten Mengen heftiges Brennen auf der Zunge. Es raucht stark an der Luft, entzündet sich mit kleiner Explosion und verbreitet dicke gelbe Dämpfe. Rauchende Salpetersäure und Chlor zersetzen es unter Feuererscheinung. Es löst sich gar nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in wasserfreiem Alkohol. In einer Retorte für sich erhitzt, beginnt es schon unter 50° zu sieden, die Dämpfe brennen ohne Wismuthoxyd zu liefern, aber in der Retorte setzt sich Wismuth ab. Wird die Temperatur bis 160° gesteigert, so wird durch eine heftige Explosion der Apparat zertrümmert. In chemischer Beziehung gleicht es dem Stibäthyl, doch sind seine Verbindungen weniger beständig, als die des letztern. In alkoholischer Lösung verbindet es sich leicht unter Wärmeentwicklung mit Jod und Brom, aber nach einiger Zeit scheidet sich Jodwismuth ab. Es löst sich in verdünnter Salpetersäure, aber beim Verdampfen der Lösung bleibt reines salpetersaures Wismuthoxyd im Rückstand.

---

# LI.

# Aus einigen im Mai und Juni 1852 der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilungen.

Von

**C. F. Schönbein.**

## I.

### *Ueber die Natur und den Namen des Ozons.*

Die Herren Ed. Becquerel und Fremy haben neulich durch eine Reihe von Versuchen bestätiget, was früher schon

---

*) Bi. = 208, C = 6, H = 1.

Andere gefunden, dass nämlich Ozon aus reinstem wie nur immer bereiteten Sauerstoffgas sich erzeuge, wenn man durch letzteres electrische Funken schlagen lässt.

Desshalb treten auch die genannten französischen Physiker der Ansicht bei, welche das Ozon als allotropisirten Sauerstoff betrachtet und schlagen vor dasselbe *„Oxygène electrisé“* zu nennen.

Ich halte diese Bezeichnung für unpassend und zwar aus folgenden Gründen:

1. Wie nun zur Genüge bekannt ist, lässt sich der Sauerstoff nicht blos durch Electricität, sondern auch durch gewichtige Materien, z. B. durch Phosphor ozonisiren, d. h. so erregen, dass er schon in der Kälte viele Oxydationswirkungen hervorbringt, welche unter sonst gleichen Umständen das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht zu bewerkstelligen vermag.

Nach meinen Beobachtungen kommt bei der Umwandlung des Sauerstoffgases in Ozon durch Phosphor keine Electricität zum Vorschein, eben so wenig bei der Oxygenation des Terpenthinöls u. s. w., woraus zu erhellen scheint, dass die Bildung des Ozons auf chemischem Wege mit der Electricität (unmittelbar wenigstens) nichts zu thun habe.

Ich habe neulich zu zeigen gesucht, dass 1000 Grm. Phosphor 1720 Grm. gewöhnlichen Sauerstoffgases in Ozon überführen können, und zwar unter geeigneten Umständen ziemlich rasch. Wollte man eine solche Menge Sauerstoffes durch electrische Funken ozonisiren, so wäre hiezu wahrscheinlich die Electricität eines Gewitters erforderlich; denn durch die heftigsten electrischen Entladungen, welche wir künstlich in Sauerstoffgas oder atm. Luft veranstalten, werden verhältnissmässig nur äusserst kleine Gewichtsmengen Ozon gebildet.

Würde daher bei der Berührung des Phosphors mit Sauerstoffgas oder atm. Luft Electricität entbunden und wäre diese Electricität die Ursache der Ozonbildung, welche unter den erwähnten Umständen stattfindet, so müssten in einem Ballon, worin unter dem Einflusse des Phosphors viel Ozon sich erzeugte, die lebhaftesten electrischen Erscheinungen sich wahrnehmen lassen, müssten wir ein kleines Gewitter in einem solchen Gefässe haben.

Von alle Dem geschieht aber Nichts: die Ozonbildung geht

ganz ruhig und geräuschlos vor sich und es kann, wie schon gesagt, durch kein Mittel das Stattfinden eines elektrischen Vorganges nachgewiesen werden. Mir wenigstens ist diess noch nicht gelungen. Wenn aber aus gewöhnlichem Sauerstoffgas auch ohne Mithülfe der Elektricität Ozon gebildet werden kann, so scheint mir der dafür vorgeschlagene Namen „*Oxygène electrisé*“ durchaus nicht zu passen: denn wollte man diese Materie nach den Mitteln benennen, durch welche sie aus Sauerstoffgas sich erzeugen lässt, so dürfte man sie auch „*Oxygène phosphorisé*“ u. s. w. heissen.

2. Dass der Sauerstoff selbst noch in manchen seiner Verbindungen die eminent oxydirenden Eigenschaften des Ozons besitzt, ist eine wohl bekannte Thatsache, wesshalb es mir wünschenswerth zu sein scheint, den erregten Zustand des Sauerstoffes auch noch im Namen der Verbindung, worin jener enthalten ist, andeuten zu können. Wie soll diess aber geschehen, falls der einfache und kurze Name „Ozon“ in den langen und zusammengesetzten „Elektrisirter Sauerstoff“ umgetauft wird.

Wenn man z. B. das Bleisuperoxyd ozonisirtes Bleioxyd, das Stickstoffsuperoxyd ozonisirtes Stickoxyd nennt, so scheinen mir diess keine so üblen Namen zu sein und mit den für diese Verbindungen von mir vorgeschlagenen Formeln $PbO + \overset{o}{O}, NO_2 + 2\overset{o}{O}$ im Einklang zu stehen.

Da die oben genannten Physiker selbst behaupten, dass das Ozon nichts anderes als allotropisirter Sauerstoff sei, so können sich an den bisherigen und die etwa davon abgeleiteten Namen keine irrthümlichen Vorstellungen über die Natur dieses Körpers mehr knüpfen. Bis also ein besserer als der Becquerel’sche Name vorgeschlagen sein wird, werde ich fortfahren, den bisherigen zu gebrauchen, es natürlich Jedem überlassend, das Ozon zu benennen wie er will, da es auf den Namen weniger als auf die Sache ankommt. Haben uns auch die Arbeiten der Herren Becquerel und Fremy nichts wesentlich Neues über die Eigenschaften und Natur des Ozons kennen gelehrt, so gewähren doch einige Angaben dieser Physiker ein eigenthümliches Interesse und ich nehme mir die Freiheit, eine derselben hervorzuheben. Es ist diejenige, nach welcher selbst in einer verschlossenen und mit gewöhnlichem Sauerstoffgas gefüllten Glasröhre

sich Ozon erzeugt, wenn man auf deren Aussenseite elektrische Funken schlagen lässt.

Diese Ozonerzeugung ist offenbar die Wirkung einer elektrischen Induction von Aussen durch das Glas in den eingeschlossenen Sauerstoff gehend.

Eine gleiche Inductionswirkung findet im grossen Maassstabe bei jedem Blitzschlage statt, wie ich hievon selbst einen schönen Fall zu beobachten Gelegenheit gehabt habe.

Vor einer Anzahl von Jahren schlug der Blitz in eine kleine auf der hiesigen Rheinbrücke stehende Kapelle. Alle Räume meiner Wohnung, welche einige hundert Schritte von besagtem Gebäude entfernt ist, wurden im Augenblick der heftigen Entladung mit einem starken Ozonqualm erfüllt und eben so die benachbarten Häuser, so dass jeder Bewohner derselben glaubte, der Blitz hätte in die eigene Wohnung geschlagen.

Und was hierbei noch besonderer Erwähnung verdient, ist der Umstand, dass der Ozongeruch eben so gut in den Zimmern auftrat, welche zur Zeit des Blitzschlages verschlossen waren, als in denjenigen Räumen des Hauses, welche der äussern Luft freien Zugang gestatteten.

Wie mir scheint, beweisen diese Thatsachen zur Genüge, dass das Ozon nicht durch Luftströmungen vom Orte des Blitzschlages in besagte Häuser geführt, sondern in diesen selbst erzeugt wurde.

Diese Ozonbildung betrachtete und beschrieb ich damals als eine Inductionswirkung des Blitzes, der die Kapelle getroffen und ich habe keinen Grund, von meinen frühern Ansichten abzugehen; dieselbe ist in der That ganz die Gleiche im Grossen, welche die französischen Physiker im Kleinen erhielten: unsere verschlossenen mit atmosph. Luft gefüllten Häuser sind ihre verschlossenen sauerstoffhaltigen Röhren; der Blitz, welcher die Kapelle unserer Rheinbrücke getroffen, die elektrischen Funken, welche sie auf ihre Röhre schlagen liessen.

Indem Herr de la Rive die Arbeit der Herren Becquerel und Fremy in der *Bibliothèque universelle* bespricht, stellt derselbe eine neue Hypothese in der Absicht auf, die durch Elektricität und andere Mittel bewerkstelligte Umänderung des gewöhnlichen Sauerstoffgases in Ozon zu erklären.

Der berühmte Genfer Physiker ist nämlich der Meinung, dass im gewöhnlichen Sauerstoffgas die Atome dieses Elementes nicht Jedes von Jedem getrennt, sondern zu Gruppen von Atomen, zu sogenannten Molekülen verbunden seien. Da nun bei der chemischen Verbindung zweier Körper einzelnes Atom des einen — an einzelnes Atom des anderen Stoffes sich lagere, die Cohäsion der zu Molekülen vereinigten Sauerstoff-Atome aber der chemischen Verbindung derselben mit den Atomen anderer Körper entgegenwirke, so erkläre sich hieraus die chemische Unthätigkeit, welche das Sauerstoffgas unter den gewöhnlichen Umständen gegen die Mehrzahl der oxydirbaren Substanzen zeige. Der Elektricität, dem Phosphor u. s. w. komme das Vermögen zu, die Sauerstoffmoleküle in Einzelatome zu zersplittern, d. h. die Cohäsion der zu einem Sauerstoffmolekül verbundenen Atome aufzuheben und diess sei der Grund, wesshalb die Elektricität u. s. w. die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases erhöhe und dasselbe befähige, schon in der Kälte mit den meisten oxydirbaren Materien sich chemisch zu vereinigen.

Dieser Ansicht gemäss wäre somit das Ozon als atomisirter — das gewöhnliche Sauerstoffgas aber als molecularisirter Sauerstoff zu betrachten.

Wie anschaulich und leicht verständlich auch diese Hypothese für Jedermann sein muss, so kann ich doch nicht umhin, einige Bedenken darüber zu äussern.

1. Gemäss dieser Annahme hat man sich das gewöhnliche Sauerstoffgas als eine Materie zn denken, fest und flüssig zugleich. Die Sauerstoffmoleküle müssen als feste Körperchen betrachtet werden, insofern man sie aus einer Anhäufung von Einzelatomen entstehen und letztere durch eine starke Cohäsion verbunden sein lässt. Da aber der gewöhnliche Sauerstoff gasförmig ist, so muss die fragliche Hypothese weiter annehmen, dass jedes einzelne Sauerstoffmolekül auf jedes andere ihm gleiche Molekül abstossend wirke.

Wie kommt es nun, möchte man fragen, dass die Sauerstoffmoleküle sich abstossen, während die ein solches Molekül zusammensetzenden Einzelatome sich gegenseitig stark anziehen? Wenn 10, 100, 1000 Sauerstoffatome zu einem festen Körperchen zusammentreten, warum vereiniget sich nicht jede Zahl

solcher Atome zu einem grössern festen Körper, warum ist der Sauerstoff gasförmig?

2. In der Kälte bleibt das Ozon unverändert, durch die Hitze wird es in gewöhnliches Sauerstoffgas übergeführt, in welchem Zustande es auch nach erfolgter Abkühlung verharrt. Herr de la Rive muss diese Umwandlung durch die Annahme erklären, dass der in einzelne Atome zersplitterte Sauerstoff (das Ozon) in der Hitze wieder zu Molekülen gerinne, die Wärme also die Cohäsion der Sauerstoffatome hervorrufe. Sonst pflegt man der Wärme eine entgegengesetzte Wirkungsweise zuzuschreiben und anzunehmen, dass dieses Agens die Atome der Körper auseinander treibe.

3. Das Ozon riecht, das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht, jenes ist ein heftiges Gift, dieses eine unerlässlich nothwendige Bedingung zur Unterhaltung des thierischen Lebens. Wie diese grosse Verschiedenheit physiologischer Wirkungsweise aus einer blossen Verschiedenheit des mechanischen Zusammenhangszustandes der Sauerstoffatome hervorgeht, das fällt mir, ich gestehe es offen, sehr schwer zu begreifen.

4. Es ist Thatsache, dass dem Sauerstoff durch chemische Vergesellschaftung mit gewissen Substanzen die nämlichen oxydirenden Eigenschaften gegeben werden, welche das gewöhnliche Sauerstoffgas für sich allein unter dem Einflusse der Elektricität des Phosphors u. s. w. erlangt. Indem z. B. mit einem Aequivalent Stickoxyd ($NO_2$) zwei Aequivalente Sauerstoffgas sich verbinden, treten diese in einen Zustand chemischer Erregtheit ganz ähnlich demjenigen, in welchem sich das Ozon befindet.

Wie hat man sich nun im vorliegenden Falle die Ueberführung des passiven Sauerstoffes in activen nach der Hypothese des Herrn de la Rive zu erklären?

Wahrscheinlich muss man annehmen, dass $NO_2$ das mit ihm zusammentreffende gewöhnliche Sauerstoffgas demolekularisire, d. h. in den atomisirten Zustand versetze.

Herr Hunt stellte vor einigen Jahren über die Natur des Ozons eine Hypothese auf, welche genau das Gegenstück zu der des Genfer Physikers bildet.

Der amerikanische Physiker hält nämlich das gewöhnliche Sauerstoffgas für atomisirt, das Ozon dagegen für molekularisirt

und giebt sogar die Zahl der Sauerstoffatome an, welche in einem Ozonmolekül vorhanden sind.

Da Herr Hunt keine thatsächlichen Gründe irgend einer Art für diese Hypothese gegeben, so habe ich mir zu seiner Zeit erlaubt, sie eine müssige zu nennen und bemerkt, dass man mit dem gleichen Rechte von einer entgegengesetzten Ansicht ausgehen und behaupten könnte: das gewöhnliche Sauerstoffgas sei molekularisirter — und das Ozon atomisirter Sauerstoff.

Auch jetzt noch halte ich beide Hypothesen für gleichwerthig. So lange wir das Ozon nicht im reinen Zustande kennen und namentlich nichts Genaueres über dessen Cohärenzverhältnisse, spec. Gewicht u. s. w. wissen, dürfte es gerathen sein, alles Theoretisirens über die Ozonerzeugung sich zu enthalten, vor Allem aber der Aufstellung von Hypothesen, welche sich selbst wieder auf Hypothesen stützen, wie z. B. diejenige ist, welche die Existenz von Atomen voraussetzt.

Was mich selbst betrifft, so wage ich nicht, auch nur die entfernteste Vermuthung über die Ursache der eben so räthselhaften als merkwürdigen Eigenschaftsveränderung des Sauerstoffes auszusprechen. Das will ich jedoch nicht verhehlen, dass es mir noch nie zu Sinn gekommen ist, diese Ursache in mechanischen Zusammenhangsverhältnissen von Sauerstoffatomen zu suchen, was zu thun mir freilich schwer fallen müsste, da ich beschränkt oder vermessen genug bin, an der Richtigkeit der Dogmen unserer heutigen Atomistik zu zweifeln.

## II.

### *Ueber die quantitative Bestimmung des Ozons.*

Da das Ozon schon in der Kälte mit dem Silber zu Superoxyd sich verbindet, während das gewöhnliche Sauerstoffgas gleichgültig gegen dieses Metall sich verhält, so habe ich früher die in einem gegebenen Luftvolumen enthaltene Ozonmenge durch das Gewicht des Silbersuperoxydes zu bestimmen gesucht, welches diese Luft mit metallischem Silber lieferte.

Gaben z. B. 60 Liter künstlich ozonisirter Luft 100 Milligramme Superoxyd, so nahm ich an, dass jene 13 Milligramme Ozon enthalten haben, von der Voraussetzung ausgehend, dass letzteres nichts anderes als allotropisirter Sauerstoff sei.

Da diese Bestimmungsweise ausser ihrer Langwierigkeit noch andere Nachtheile mit sich führt, so bemühte ich mich, eine zweckmässigere Methode aufzufinden und ich glaube, dass mir diess gelungen ist. In neuerer Zeit bediene ich mich nämlich der Indigolösung anstatt des Silbers und vielfache Versuche haben mich überzeugt, dass dieses Mittel rasch zum Ziele führt und genaue Ergebnisse liefert; denn mit Hülfe der Indigolösung lässt sich der Ozongehalt einiger Liter Luft in wenigen Minuten bis zu einem kleinen Bruchtheile eines Milligrammes bestimmen, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Dieses Verfahren beruht auf dem Vermögen des Ozons, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau mit chlorähnlicher Energie zu zerstören, welches Vermögen das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht besitzt, wie auch auf der Eigenschaft der Indigotinctur in kleinster Menge schon grosse Volumina Wasser zu bläuen. Zu unserem Zwecke ist vor allem eine genau titrirte Indigolösung erforderlich und ich finde es bequem, eine solche anzuwenden, von welcher 10 Grm. durch einen Milligramm Sauerstoff zerstört werden. Kaum wird nöthig sein zu bemerken, dass diese Probeflüssigkeit noch bis zur Undurchsichtigkeit blau gefärbt ist.

Um mir dieselbe zu bereiten, verfahre ich in folgender Weise: 100 Grm. Indigolösung (nach der Berzelius'schen Vorschrift dargestellt) werden mit der gleichen Menge Salzsäure versetzt und nahezu bis zum Sieden erwärmt. In das erhitzte Gemisch giesse ich unter Schütteln in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung chlorsauren Kalis von bekanntem Salzgehalt (ein Procent) bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind zur Zerstörung der Indigolösung z. B. 100 Milligrammen Chlorats angewendet worden, so nehme ich an, dass diese Wirkung (mittelbar wenigstens) von den in der verbrauchten Salzmenge enthaltenen 39 Milligrammen Sauerstoff hervorgebracht worden sei und somit ein Milligramm Sauerstoffgas $^{100}/_{39}$ Grm. der geprüften Indigotinktur zu zerstören vermöge.

Um nun diese Tinctur so zu titriren, dass genau 10 Grm. derselben durch ein Milligrm. Sauerstoff entbläut werden, vermische ich 100 Theile besagter Indigolösung mit 290 Theilen Wasser und bewahre die Probeflüssigkeit in gefüllten und verschlossenen Flaschen zum Gebrauche auf.

Soll die Menge des Ozons bestimmt werden, welches in der Luft eines z. B. 30 Liter fassenden Ballons enthalten und darin mit Hülfe des Phosphors möglichst reichlich erzeugt worden ist, so wäge ich 300 Grm. Probeflüssigkeit ab, hievon etwa die Hälfte in das ozonhaltige Gefäss giessend. Der verschlossene Ballon wird einige Minuten lang lebhaft geschüttelt, dann eine kleine Probe der Flüssigkeit herausgenommen, um zu sehen, ob diese entfärbt sei. Ist diess der Fall, so führe ich einen Streifen befeuchteten Jodkaliumpapiers in das Gefäss ein und, färbt sich derselbe noch blau, so giesst man weiter Indigolösung in den Ballon und verfährt wie vorhin angegeben. Nach einigen Operationen dieser Art wird alles Ozon verschwunden sein, was man an dem Weissbleiben des erwähnten Reagenspapiers erkennt, und in der Menge der hierbei zerstörten Indigolösung werden wir nun auch das Maass für das im Ballon vorhanden gewesene Ozon haben.

Sind z. B. 250 Grm. der Probeflüssigkeit entbläut worden, so wird das Gewicht des Ozons, welches diese Wirkung hervorgebracht, $^{250}/_{10}$ = 25 Milligrm. betragen, wobei aber, wie man sieht, der ozonhaltigen Luft, welche durch die 250 Grm. verbrauchter Indigolösung verdrängt worden, keine Rechnung getragen ist.

Beträgt das auf die Temperatur von 0° und den Barometerstand von 76 Centimeter zurückgeführte Volumen der geprüften Luft 30 Liter und das Gewicht des darin gefundenen Ozons 30 Milligramme, so enthält diese Luft $^{1}/_{1298}$ Ozon, da unter den angegebenen Umständen ein Liter atmosph. Luft 1298 Milligramme wiegt und auf dieses Luftquantum ein Milligrm. Ozon kommt.

Meine neuen Versuche haben dargethan, dass atmosph. Luft durch Phosphor leicht bis zu $^{1}/_{1300}$ ozonisirt werden kann, und würde auf den Phosphor das Ozon nicht so energisch oxydirend einwirken, so liesse sich ein noch viel höherer Grad von Ozonisation erreichen. Ist aber einmal die atmosph. Luft bis zu etwa einem Dreizehnhundertel mit Ozon beladen, so scheint die Erzeugung dieses Körpers dem Verbrauche desselben nahezu gleich zu sein und tritt leicht die Entzündung des ozonerzeugenden Phosphors ein in Folge der lebhaften Oxydation, welche derselbe durch den von ihm allotropisirten Sauerstoff erleidet.

Schon oft habe ich die so grosse Aehnlichkeit hervorgehoben, welche zwischen den Wirkungen des Chlors und Ozons besteht; eine solche zeigt sich auch darin, dass dieses wie jenes schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch mit dem Phosphor verbindet. Es ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen, dass dieser Körper im reinen Ozongas wie im Chlor schon in der Kälte sich schnell entzünden würde.

Da, wie bereits erwähnt, meine titrirte Indigolösung noch bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut ist, so lässt sie sich noch stark verdünnen, um immer noch auffallend gefärbt zu erscheinen. Ich gebrauche daher noch zwei andere verdünntere Probeflüssigkeiten, die so titrirt sind, dass 10 Grm. der einen durch $^1/_{10}$ Milligrm. Sauerstoff und 10 Grm. der andern Flüssigkeit durch $^1/_{100}$ Milligrm. Sauerstoff entbläut werden.

Man sieht leicht ein, dass mit Hülfe dieser gefärbten Flüssigkeiten noch kleine Bruchtheile eines Milligramms Ozon: der zehnte, hundertste, zweihundertste, ja wenn nöthig selbst noch der vierhundertste Theil eines Milligrammes sich bestimmen lassen. Diese so stark verdünnten Indigolösungen wende ich an, wenn es sich darum handelt, kleinere und sehr schwach mit Ozon beladene Luftvolumina auf dieses Agens zu prüfen.

Schüttle ich z. B. ein Liter schwach ozonisirter Luft mit meiner titrirten Indigolösung und werden von dieser hierbei fünf Gramme völlig entbläut, so folgt hieraus, dass in dieser Luft $^1/_{200}$ Milligramm Ozon vorhanden gewesen sei.

Da $2^1/_2$ Grm. dieser Probeflüssigkeit immer noch ein merkliches Volumen hat und deutlich blau gefärbt erscheint, und die Entbläuung derselben durch $^1/_{400}$ Milligramm Ozon bewerkstelligt wird, so begreift man, dass noch der zweihundert millionste Theil eines Pfundes Ozon nachgewiesen werden kann und erhellt ferner hieraus, dass die Indigolösung eins der empfindlichsten Ozonreagentien ist, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben. Dieser so ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen lassen sich auch vermittelst des gelösten Indigoblaues eine Reihe das Ozon betreffende Thatsachen ermitteln, zu deren Kenntniss wir ohne diesen Farbstoff wohl nicht gelangen könnten.

So z. B. habe ich gefunden, dass 500,000fach mit atmosph. Luft verdünntes Ozon noch ganz deutlich riecht. Vermochte z. B. ein Liter künstlich ozonisirter atmosph. Luft noch $2^1/_2$

Grm. meiner schwächsten Indigolösung zu entfärben, so musste diese Luft $^1/_{400}$ Milligrm. Ozon, folglich $^1/_{1298 \times 400} = ^1/_{519200}$ enthalten und ich finde, dass eine solche Luft noch ganz deutlich riecht. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass der bezeichnete Verdünnungsgrad noch ziemlich weit von der Grenze der Riechbarkeit entfernt ist und man wird wohl desshalb nicht zu weit gehen, wenn man annimmt, dass noch ein Milliontel Ozon durch die Nase in der atmosph. Luft erkannt werden kann. Diese Angaben zeigen, dass das reine Ozon eine intensiv riechende Substanz sein muss und lassen begreifen, dass atmosph. Luft, die nur $^1/_{300}$ dieser Materie enthält, noch einen so starken Geruch besitzt.

### III.

### *Ueber die mittelbare Bleichkraft des Quecksilbers.*

Es ist unlängst von mir gezeigt worden, dass das Quecksilber die Fähigkeit besitzt, das gewöhnliche Sauerstoffgas so zu erregen, dass es frische Guajactinctur bläut, Jodzink zersetzt u. s. w., überhaupt Oxydationswirkungen hervorbringt, ähnlich denen, welche das Ozon veranlasst.

Da letzteres bekanntlich die organischen Farbstoffe zerstört, so lag die Vermuthung nahe, dass diess auch der unter den erregenden Einfluss des Quecksilbers gestellte Sauerstoff thun werde, und, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird, verhält sich die Sache in Wirklichkeit so.

Schüttelt man in einer etwas geräumigen sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche 200 Grm. Quecksilber mit etwa 10 Grm. Wasser, durch Indigolösung oder ein indigoschwefelsaures Alkali noch deutlich gebläut, nur kurze Zeit lebhaft zusammen, so erscheint es gerade so entfärbt, als ob dasselbe mit Ozon, Chlor, oxygenirtem Terpenthinöl u. s. w. behandelt worden wäre. Erhöhung der Temperatur beschleunigt diese Farbenzerstörung.

In ähnlicher Weise lässt sich auch durch Cochenille oder Campeschenholz etwas geröthetes, durch Lackmustinctur gebläutes Wasser entfärben, woraus zu schliessen sein dürfte, dass das mit Quecksilber in Berührung gesetzte Sauerstoffgas die meisten, wo nicht alle blauen und rothen organischen Farbstoffe zu zerstören vermag. Dass Indigolösung u. s. w., mit Phosphor und

Sauerstoffgas geschüttelt, entfärbt werde, ist neulich von mir umständlichst erwähnt worden; wir dürfen daher sagen, dass das Quecksilber (nur in viel schwächerem Grade) wie der Phosphor auf die Pflanzenfarben wirke, d. h. beide Körper, ähnlich so vielen unorganischen und organischen Materien, ein mittelbares Bleichvermögen besitzen.

Wären Platin, Gold und Silber bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Körper, so würden beim Schütteln derselben mit Sauerstoffgas und wässrigen Lösungen organischer Farbstoffe letztere ebenfalls zerstört werden.

Schon vor Jahren gab ich an, dass feuchtes, durch Indigolösung gefärbtes Papier da, wo es von frischem Platinschwamm berührt wird, sich im Laufe von 24 Stunden bleiche.

## IV.

### *Ueber die mittelbare Bleichkraft des Stibäthyls.*

Voriges Jahr stellten Herr Löwig und ich im Züricher Laboratorium einige Versuche mit Stibäthyl an in der Absicht, dessen Bleichkraft zu prüfen, und es ergab sich, dass diese merkwürdige Verbindung noch energischer als selbst der Phosphor die Indigolösung zerstörte. Wir führten eine kleine Menge Stibäthyl in verhältnissmässig viel Indigotinctur ein, schüttelten das Ganze mit atmosph. Luft zusammen und fanden, dass unter diesen Umständen der Farbstoff in wenigen Secunden zerstört war.

Das Stibmethyl, Kokodyl und andere Verbindungen ähnlicher Art werden ohne Zweifel wie das Stibäthyl wirken. Diese Materien sind bekanntlich so leicht oxydirbar, dass sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in atmosph. Luft entzünden; und man darf sie daher für noch kräftigere Sauerstofferreger als den Phosphor selbst ansehen und eben hievon auch ihr so grosses mittelbares Bleichvermögen ableiten.

## V.

### *Ueber den Einfluss einiger Salze auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases.*

1. *Eisenoxydulsalze.* Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur Eisenfeile mit einer wässrigen Lösung vollkommen oxydfreien schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxyduls und

Sauerstoffgas oder atmosph. Luft zusammen, so bildet sich ziemlich rasch sich ausscheidendes Eisenoxyd, viel rascher, als diess beim Schütteln des gleichen Metalls mit reinem Wasser und Sauerstoffgas geschieht, wobei noch zu bemerken ist, dass unter sonst gleichen Umständen die Oxydation des Eisens um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur der Salzlösung ist, so dass beim Siedepunkt derselben in kurzer Zeit verhältnissmässig viel Eisenoxyd sich bildet.

Bei dieser Oxydation des Eisens erleidet die Salzlösung keine Veränderung, woraus zu erhellen scheint, dass das Oxydulsalz keine andere Rolle als diejenige eines Sauerstofferregers spiele.

Da die Lösungen der Eisenoxydulsalze bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen unter Bildung von Oxydsalzen und wir ferner wissen, dass das dritte Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes im chemisch erregten Zustande sich befindet und desshalb viele metallische Substanzen, namentlich aber das Eisen, durch Eisenoxydsalzlösungen unter Bildung von Oxydulsalzen oxydirt werden, so möchte man geneigt sein anzunehmen: die erwähnte rasche Oxydation des Eisens finde so statt, dass erst das Eisenoxydulsalz in Oxydsalz übergeführt werde und letzteres dann den erregten Theil seines Sauerstoffes an das metallische Eisen abtrete.

Allein die Thatsache, dass die Menge des unter den erwähnten Umständen sich bildenden Oxydes viel grösser ist, als die Menge des Oxydes, welche sich in gleicher Zeit beim Schütteln der Eisenoxydulsalzlösung mit Sauerstoffgas bei Abwesenheit der Eisenfeile erzeugt, scheint zu beweisen, dass der Vorgang ein anderer als der vorhin erwähnte sei, d. h. dass noch ein anderer erregender Einfluss als derjenige des Oxydulsalzes mitwirke.

Das Eisen selbst dürfte dabei eine thätige Rolle spielen, und möglich ist es, dass alles mit Oxydulsalzlösung und Eisen in Berührung stehende Sauerstoffgas, welches in unserem Versuche zur Bildung des Eisenoxydes verwendet wird, unmittelbar an das Metall tritt, ohne vorher auch nur theilweise mit dem Oxydulsalze sich verbunden zu haben.

**2.** ***Jodzink.*** Zinkfeile mit blossem Wasser und Sauerstoffgas geschüttelt oxydirt sich nur langsam, wird aber dem Wasser Jodzink beigefügt, so erfolgt unter sonst gleichen Umständen die

Oxydation des besagten Metalls verhältnissmässig sehr rasch und zwar um so schneller, je höher die Temperatur. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass hierbei das Zinksalz unverändert bleibt, Erwähnung verdient aber die Thatsache, dass die Jodzinklösung, nachdem man sie erst mehrere Minuten lang mit Metall und Sauerstoff geschüttelt und dann einige Zeit ruhig stehen gelassen hat, deutlich gelb gefärbt erscheint, was von freiem Jod herrührt, wie man sich leicht hievon mit Hülfe des Stärkekleisters überzeugen kann. Kaum brauche ich zu sagen, dass bei wiederholtem Schütteln der Flüssigkeit mit der Zinkfeile diese Färbung wieder verschwindet.

Diese Jodausscheidung giebt der Vermuthung Raum, dass das in unserem Versuch auftretende Zinkoxyd nicht durch unmittelbare Oxydation des dabei angewendeten Zinkes, sondern aus dem Jodzink entstehe, dadurch nämlich, dass der unter den erwähnten Umständen erregte Sauerstoff mit dem Zinke des Jodzinkes sich vereiniget unter Abscheidung von Jod.

Beim Schütteln verbände sich dieses Jod sofort wieder mit dem vorhandenen Zink zu Jodzink, von welchem Salz also immer wieder eben so viel gebildet, als hievon von dem erregten Sauerstoff zerlegt würde, so dass es also den Anschein haben müsste, als ob das gelöste Jodsalz keine Veränderung erleide und das metallische Zink unmittelbar von dem anwesenden Sauerstoff oxydirt werde.

Da ich die sogenannten einfachen Salzbilder gemäss der ältern Lehre für Superoxyde noch nicht isolirter Radikale: des Muriums, Bromiums und Jodiums und die Chlor-, Brom- und Jodmetalle für Verbindungen von Muriumoxyd (die wasserfreie Salzsäure der ältern Chemiker) u. s. w. mit Metalloxyden ansehe, so muss ich natürlich den Vorgang in anderer als der erwähnten Weise erklären.

Jodzink ist nach dieser Ansicht Jodiumoxyd + Zinkoxyd; ersteres wird in unserem Versuch zu Jodiumsuperoxyd (Jod) oxydirt und das Zinkoxyd nicht gebildet, sondern ausgeschieden. Das Jodiumsuperoxyd mit dem vorhandenen metallischen Zink zusammentreffend giebt an dieses seinen erregten Sauerstoff ab, um wieder Jodzink zu bilden.

Das Jodiumoxydhydrat (Jodwasserstoffsäure) und Eisenoxydulhydrat sind ziemlich kräftige Sauerstofferreger und wandeln sich

deshalb schon in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas jenes in Jodiumsuperoxyd, dieses in Eisenoxyd um; und wie das Eisenoxydul noch im Salzzustande erregend auf den Sauerstoff wirkt, so in einigen Fällen auch das an andere Metalloxyde gebundene Jodiumoxyd. Das Eine z. B. als Eisenoxydulsulphat, das Andere als Jodzink. Nach meinen Erfahrungen wird eine farblose Lösung des letztern Salzes in Berührung mit Sauerstoff allmählich gelb, äusserst langsam in der Dunkelheit, viel rascher aber im Sonnenlicht, welche Färbung von frei gewordenem Jod herrührt.

Dass unter den gleichen Umständen in einer Eisenoxydullösung sich Eisenoxyd (Eisenoxydsalz) erzeugt, ist wohl bekannt.

Anwesenheit von metallischem Eisen in der Eisenlösung, Anwesenheit von metallischem Zink in der Jodzinklösung befördert die Bildung von Eisen- und Zinkoxyd, wie ich anzunehmen geneigt bin, zum Theil in Folge eines erregenden Einflusses, den die genannten Metalle selbst auf das mit ihnen in Berührung gesetzte gewöhnliche Sauerstoffgas ausüben.

## VI.

### *Ueber Eisenoxydsalze.*

Lösungen säuerlicher Eisenoxydsalze, z. B. des salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Eisenoxydes werden bekanntlich beim Vermischen mit einer gehörigen Menge Wassers farblos. So beschaffene Flüssigkeiten (wie natürlich auch die concentrirten Lösungen) färben sich bei Zusatz wässriger schwefliger Säure braunroth, entfärben sich aber nach und nach von selbst wieder, rascher in der Wärme, langsamer in der Kälte.

Ich finde, dass mit der genannten Säure noch $^1/_{10000}$ Salzes in einer Lösung deutlich sich erkennen lässt, weshalb man dieselbe als Reagens auf Eisenoxydsalze anwenden könnte.

Giesst man z. B. auf Eisenvitriolkrystalle concentrirte schweflige Säure, so färbt sich diese augenblicklich braungelb, falls jene auch nur kleine Mengen Eisenoxydsalzes enthalten, während sie bei vollkommener Reinheit des Oxydulsalzes farblos bleibt. Die durch schweflige Säure gefärbten Eisenoxydsalzlösungen werden durch einige Tropfen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Salzsäure augenblicklich wieder farblos,

eben so durch Schütteln mit fein zertheiltem Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, ja selbst Silber.

Da letztere Reactionen auf eine Ueberführung der Oxydsalze in Oxydulsalze beruhen, so kann damit bequem die reducirende Wirkung der erwähnten Metalle auf die Eisenoxydsalze oder das oxydirende Vermögen der letztern augenscheinlich gemacht werden.

Aehnlich der schwefligen Säure wirken auch die arsenige Säure, Weinsäure, Zitronensäure u. a. m. auf die farblosen Eisenoxydsalzlösungen ein, und eben so färben sich Weingeist und Holzgeist beim Vermischen mit solchen Lösungen gelb, oder was das Gleiche ist, färben sich gleiche Volumina Weingeist und Wasser durch gleiche Mengen einer concentrirten Eisenoxydsalzlösung, z. B. Eisenchlorid, verschieden stark, Weingeist (oder Holzgeist) viel stärker als Wasser. Eine dicke farblose Lösung arabischen Gummis lieferte mit einer farblosen Eisenoxydlösung ebenfalls ein noch deutlich gelb gefärbtes Gemisch.

Worauf alle diese Färbungen beruhen, weiss ich nicht zu sagen. Es mögen sich unter den erwähnten Umständen schwefligsaure, arsenigsaure u. s. w. Eisenoxydsalze bilden und von diesen zunächst die gelbe Färbung herrühren.

Dass Eisenoxydhydrat mit wässriger schwefliger Säure eine anfänglich braunroth aussehende Flüssigkeit liefert, ist bekannt und ich finde, dass diese Färbung durch einige Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w., wie auch durch Schütteln mit den oben erwähnten Metallen wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Aber warum ist selbst eine sehr verdünnte Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd u. s. w. noch so stark gefärbt? Für die Beantwortung dieser Frage dürfte der Umstand beachtenswerth sein, dass alle die unsere Eisenoxydsalzlösungen färbenden Substanzen oxydirbare Materien sind, welche die Oxydsalze allmählich in Oxydulsalze verwandeln und als Sauerstofferreger wirken, wie diess meine vorjährigen Versuche gezeigt haben.

Sollte die von ihnen verursachte Färbung etwa von einem erregenden Einfluss herrühren, den sie auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes ausüben, mit dem sie chemisch

vergesellschaftet werden, d. h. sollten sie die Färbung in gleicher Weise veranlassen, wie diess die Wärme thut?

### VII.

*Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu einigen Jodmetallen.*

Wässrige schweflige Säure mit Jodkalium, Jodnatrium, Jodzink, Jodeisen zusammengebracht, färbt sich sofort stark gelb, welche Färbung beim Verjagen der Säure durch Hitze oder bei Zusatz von Kali oder Ammoniak wieder verschwindet. Eben so werden Jodkaliumkrystalle u. s. w. in gasförmiger schwefliger Säure gelb, entfärben sich aber in der Luft von selbst wieder. Worauf diese Reaction beruht, weiss ich nicht anzugeben.

---

# LII.

# Ueber die Eigenschaften des Schwefels.

Von

*Ch. Sainte-Claire Deville.*

(*Compt. rend.* XXXIV. 14, 534.)

*Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel.* — In der Sitzung der Akademie vom 17. Januar des Jahres 1848 lehrte ich eine Varietät von Schwefel kennen, welche in Schwefelkohlenstoff, bekanntlich dem besten Lösungsmittel des gewöhnlichen Schwefels, unlöslich ist. Seit dieser Zeit haben Fordos und Gélis*) dieselbe Varietät durch andere Verfahrungsweisen dargestellt.

Die jetzt mitzutheilenden Untersuchungen bestätigen eben sowohl die Genauigkeit meiner frühern Zahlen, als auch meine Muthmaassung, dass diese Modification von einer Erhärtung herrührt, welche der schmelzende oder dampfförmige Körper bei

---

*) S. d. Journ. LIII, 102.

der Berührung mit einer Flüssigkeit oder einem kalten Körper erleidet. Die kleinen kugeligen Bläschen, aus denen er besteht, zeigen unterm Mikroskop keine Spur von Krystallisation und sind wahrscheinlich hohl. Diess erklärt die ausserordentliche Zartheit dieses Schwefels und die grosse Schwierigkeit, seine Dichte nach den gewöhnlichen Verfahren zu bestimmen. Die bisher erhaltenen Zahlen, sowohl nach der Methode mittelst eines Fläschchens, als auch bei Anwendung von Regnault's Volumenometers, weichen noch zu sehr von einander ab, um sie mittheilen zu können.

Diese Modification des Schwefels ist bei der gewöhnlichen Temperatur vollkommen beständig. Proben, welche ich 1847 dargestellt, bieten bei der Untersuchung unter dem Mikroskop genau dasselbe Ansehen dar, wie die, welche ich kürzlich erhalten habe. Keine Spur von Krystallisation ist an ihnen entwickelt. Bei der Behandlung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff verlieren sie nur eine unbestimmbare Menge von ihrem Gewicht.

Dieser Schwefel ist nicht nur in kaltem Schwefelkohlenstoff unlöslich, sondern auch in kochendem. Wenn er aber eine hinreichende Zeit dem Dampfe des kochenden Wassers ausgesetzt wird, so verwandelt er sich bei dieser Temperatur und noch darunter vollkommen, ohne dass er seinen festen Zustand verliert. Der undurchsichtige und flockige Schwefel wird körnig und durchsichtig, nimmt ein viel geringeres Volumen ein, lässt sich leicht mit Wasser benetzen, erhält die Dichte des oktaedrischen Schwefels 2,07 und löst sich ohne Rückstand in Schwefelkohlenstoff.*)

Unterm Mikroskop zeigt er undeutliche Rudimente von Oktaëdern. Das Nicol'sche Prisma zeigt übrigens genügend seine krystallinische Structur.

Dieser in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel löst sich aber sehr beträchtlich in Chloroform, Aether, aber vorzüglich in absolutem Alkohol. Die heiss gesättigten Flüssigkeiten scheiden

*) Wegen dieser Eigenschaft, sich unter 100° in löslichen oktaedrischen Schwefel zu verwandeln, schloss Brame mit Unrecht, dass es eine Täuschung sei, wenn man die Existenz eines in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels annehme.

den Schwefel in der Gestalt kleiner, sehr verlängerter, vollkommener, durchsichtiger und kaum gefärbter Prismen ab. In dem Maasse, als die Temperatur der Flüssigkeit sich erniedrigt, werden ihre anfangs sehr einfachen Formen complicirter, ihre Oberfläche bedeckt sich mit kleinen sehr mannichfaltige Combinationen enthaltenden Krystallen, welche jedenfalls vom Oktaeder ableitbar sind, und deren unter sich stets parallele Axen in ihrer Lage eine gewisse Beziehung zu der Axe der Prismen zu haben scheinen. Zuletzt zeigen sich die einfachen Oktaeder, welche die gewöhnlichen Abstumpfungen haben, isolirt, und erscheinen schliesslich oft ganz allein, wenn die Flüssigkeit die umgebende Temperatur erreicht hat.

Diese zuerst bei dem blasenartigen Schwefel beobachtete Thatsache, habe ich bei allen andern Varietäten des Schwefels bestätigt gefunden; natürliche Oktaeder, aus Schwefelkohlenstoff erhaltne Oktaeder, Prismen durch Schmelzen, natürlicher amorpher Schwefel, älterer oder verhärteter Schwefel, aus einer Auflösung von Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol kalt gefällter Schwefel, gaben kleine seidenglänzende Prismen, welche den vorigen ganz ähnlich waren.

Diese Krystalle haben unglücklicher Weise zu kleine Dimensionen um auf weniger als $^1/_2{}^0$ ihrer Winkel gemessen werden zu können. Nichtsdestoweniger brachte ich diejenigen, welche am schönsten ausgebildet waren und mir am einfachsten schienen, unter das Goniometer und ich erhielt für die auf den Kanten des Prisma's perpendikuläre Zone die folgenden Winkel: Pn = 135° ohngefähr, nn = 90° ohngefähr, nP = 135° ohngefähr.

Man sieht, dass diese Winkel mit den von Mitscherlich für das durch Schmelzen erhaltene schiefe Prisma (Annal. de chim. et de Phys. 2e ser. XXIV. Fig. 8) angenommenen, bis auf einige Minuten zusammenfallen. Wird durch Rechnung diese Zone vervollständigt, so findet man

Pn = 135° 9′, nn = 90° 18′, nP = 134° 33′.

Andererseits entfernen sich diese Winkel sehr wenig von einer krystallinischen Form, welche man berechnen kann, wenn man von den von Mitscherlich beobachteten Winkeln des natürlichen Oktaeders ausgeht. (Fig. 2 u. 6 der angezogenen Abhandlung). Wird die Fläche r unterdrückt und werden die Flächen P des Oktaeders durch die Flächen m m des Prisma's,

welches auf seinen Kanten aufsitzt, ersetzt, so erhält man die folgende Reihe:

$$ms = 135^\circ 4' \quad ss' = 89{,}52, \quad sn = 135^\circ 4'.$$

Da die Flächen m m bei meinen Krystallen eine sehr deutliche Zuschärfung zeigen, so würden diese Krystalle je nachdem der Winkel dieser Flächen mit der Fläche P gleich 90° oder 94° 5′ ist, zum graden rhomboidalen oder zum schiefen rhomboidalen Prisma gehören. *)

Da dieser Winkel wegen der Kleinheit der bisher erhaltenen Krystalle nicht messbar ist und die Flächen t, t nicht vorzukommen scheinen, so bleibt die Frage bis jetzt unentschieden.

Ein physikalisches Verhalten, welches diesen Punkt aufzuklären vermöchte, wäre eine von selbst eintretende Molekularwirkung analog derjenigen, welche die durch Schmelzen erhaltenen Prismen bei ihrer Umwandlung in Oktaeder undurchsichtig macht. Aber hierüber lag noch nichts Bestimmtes vor; einige kleine, unterm Mikroskop betrachtete Prismen zeigten wohl ein derartiges Undurchsichtigwerden und schienen sich in zahlreiche Blättchen, wie der erhitzte Arragonit zu theilen; viele andere hingegen, welche seit mehr als vierzehn Tage bereitet waren, haben ihre ganze Durchsichtigkeit erhalten.

Ein letztes characteristisches Merkmal, die Dichte, wird in dieser Hinsicht nicht trügen, ich werde sofort darauf zurückkommen, wenn ich eine hinreichende Menge gut ausgesuchter Substanz erhalten habe.

*) Schon Pasteur (Annal. de chim. et de Phys. 3e sér., XXIII, p. 273) hat zwischen den beiden Formen des Schwefels eine derartige Aehnlichkeit beobachtet, allein seine Berechnungen bezogen sich auf eine andere Zone als die, welche ich hier untersucht habe.

# LIII.

# Ueber den Dimorphismus und die Umänderungen des Schwefels.

Von

*Ch. Sainte-Claire Deville.*

(*Compt. rend. XXXIV, 15,561.*)

In der vorstehenden Abhandlung theilte ich kürzlich der Academie mit, dass der in gewissen Flüssigkeiten gelöste Schwefel bald in Prismen, bald in Oktaedern zu krystallisiren scheine. Ich drückte gleichzeitig die Zweifel aus, welche über die Frage herrschen könnten, ob diese Prismen zum schiefen rhomboidalen oder zum graden rhomboidalen Systeme gehören. Neue Versuche veranlassen mich die erste Ansicht anzunehmen.

Ich habe vorzüglich Auflösungen von Schwefel in Benzol angewandt, welches nach Payen's Angabe ein kräftiges Lösungsmittel für diesen Körper ist; diese Flüssigkeit, welche schon bei 86° siedet, gestattete die Erscheinung in einer grösseren Ausdehnung zu beobachten.

Fast gesättigte Auflösungen der siedenden Flüssigkeiten boten beim hinlänglich langsamen Erkalten folgende Umstände dar: Zwischen 80 und 75° scheiden sich Prismen gleichzeitig mit einigen Oktaedern aus; während aber diese ihre Durchsichtigkeit bewahren, werden die Prismen fast sogleich undurchsichtig. Diese sehr abgeplatteten und irisirenden blätterähnlichen Prismen gehen langsam durch die Flüssigkeit, in welcher sie schweben. Aber in dem Maasse als sich ihre Zahl vermehrt und die Temperatur der Flüssigkeit sich vermindert, findet ihre Umwandlung langsamer statt und die zuletzt abgeschiedenen bewahren oft lange Zeit ihre Durchsichtigkeit. Wenn man sie berührt, geschieht die Umwandlung fast unmittelbar.

Wenn man diese Prismen während ihrer Umwandlung mit der Loupe betrachtet, so sieht man, dass sich anfangs in ihrem Centrum ein undurchsichtiger Punkt bildet; in diesem Augenblick verliert die Oberfläche des Krystalls ihre Glätte und ihren Perlmutterglanz; sie erscheint gefurcht parallel den Spaltungsflächen

und es bilden sich eine Menge kleiner Oktaeder, welche in ihrer Lage ein deutlich symmetrisches Verhältniss zu der Axe des Prisma's zeigen. Dieses ist bald gänzlich mit kleinen Rauhigkeiten bedeckt, welche unter dem Mikroskope als oktaedrische Zuspitzungen erscheinen.

Während dieser Umwandlung der Masse im Innern der Prismen, scheinen diese Wärme zu entwickeln, deren Gegenwart durch einen aufsteigenden Strom erkannt wird, welcher von ihrer Oberfläche ausgeht und die Flüssigkeit durchschreitet. Diese Strömung war vor dem Absatz der ersten Krystalle nicht bemerkbar und sie hört fast vollständig auf, sobald die Umwandlung beendet ist.

Die Temperatur, innerhalb welcher die Prismen sich abzuscheiden anfangen und ihre Umwandlung beenden, variirt von 80° ohngefähr bis zu 23 und 24°, je nach dem Zustand der Concentration der Flüssigkeit. Die beschriebenen Erscheinungen geschehen bei um so höheren Temperaturen, je concentrirter die Auflösungen sind; wenn sie wenig concentrirt sind, so scheiden sich die Prismen noch reichlich bei 26 oder 27° ab; aber unter 22° habe ich aus meinen Flüssigkeiten niemals etwas anderes als Oktaeder fallen sehen, welche theils die gewöhnliche Form hatten theils keilförmig und so verlängert, parallel der einen der horizontalen Axen waren, dass sie sehr dünnen Nadeln glichen. Es sind dies die sehr kleinen Nadeln, welche ich anfangs mit den Prismen verwechselt hatte, die mich auf den Gedanken brachten, dass gewisse dieser Prismen nicht die Umänderung erleiden, welche sie undurchsichtig macht. Kleine, sehr deutliche, unveränderliche Krystalle, welche ich aus dem Benzol und andere, welche Payen aus dem Aether erhalten hatte, und mir gefälligst mittheilte, hatten den Winkel von 106° 38′, welcher für die Flächen bb′ des Oktaeders nach der Bezeichnung von Dufrénoy characteristisch ist.

Die oben angeführten Thatsachen und die in meiner früheren Abhandlung angegebenen Winkel der Prismen, lassen, glaube ich, keinen Zweifel über die Gewissheit des Dimorphismus des Schwefels unter solchen Bedingungen, welche von allen bis jetzt beobachteten verschieden sind. Aus diesen und den früheren Versuchen, über die Umwandlung des unlöslichen Schwefels unter

100° in oktaedrischen,*) scheint die Annahme gestattet, dass der Schwefel zwischen 22 und 110° allmählich zweimal aus der oktaedrischen Form in die prismatische übergehe und zwischen diesen Formen, welchen verschiedene Dichtigkeiten entsprechen oder welche verschiedene Mengen gebundener Wärme enthalten, schwanken. Aber die eine der Formen ist unbeständig, und strebt bei Zunahme oder Abnahme der Temperatur zu zerfallen und die andere hervorzubringen.

Es schien nicht unwichtig zu sein zu untersuchen, ob der Schwefel in der Periode seines feurigflüssigen Zustandes nicht irgend einen Umstand zeigte, welchen man mit den von uns angegebnen vergleichen könnte. Zu diesem Zwecke erhitzte ich ohngefähr 1. Kilogrm. Schwefel längere Zeit in einem Oelbade über 300°; in der Mitte der Masse befand sich ein Thermometer mit sehr kleinem Behälter und ich beobachtete nach einem Secundenzähler die Geschwindigkeit der Erkaltung in der Luft.

Die folgende Tabelle giebt aus dem Mittel dreier Versuche die Zahl von Secunden, welche verflossen, während die Masse sich um 5° abkühlte, bei der umgebenden Temperatur von 10°.

| Temperaturen | Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5° entspricht | Temperaturen | Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5° entspricht |
|---|---|---|---|
| Von 290 auf 280° | 39″ | Von 170 auf 165° | 59″ |
| 280 „ 270 | 40 | 165 „ 160 | 47 |
| 270 „ 260 | 45 | 160 „ 155 | 78 |
| 260 „ 250 | 52 | 155 „ 150 | 104 |
| 250 „ 240 | 54 | 150 „ 145 | 125 |
| 240 „ 230 | 56 | 145 „ 140 | 77 |
| 230 „ 220 | 57 | 140 „ 135 | 70 |
| 220 „ 210 | 58 | 135 „ 130 | 75 |
| 210 „ 200 | 65 | 130 „ 125 | 80 |
| 200 „ 190 | 72 | 125 „ 120 | 84 |
| 190 „ 180 | 76 | 120 „ 115 | 91 |
| 180 „ 175 | 79 | 115 „ 110 | 111 |
| 175 „ 170 | 68 | | |

Ein Blick auf diese Zahlen beweist, dass der Gang der Erkaltung nicht einfach ist, und wenigstens zwei auffallende Punkte

*) Hat dieser Versuch eine Beziehung zu dem bekannten von Regnault, welcher zeigte, dass unter 100° erhitzter weicher Schwefel schnell auf 110° steigt? Nach meinen Versuchen kann der weiche Schwefel bis 35% unlöslichen Schwefel enthalten.

in der Kurve, welche dieselbe darstellt, zu beobachten sind. Wollte man die Resultate aller dieser Beobachtungen zusammenfassen, so könnte man vielleicht schliessen, dass der Schwefel von den höchsten bis zu den niedrigsten Temperaturen durch mehr oder weniger beständige Gleichgewichtszustände geht, in welche seine Molecüle wechselsweise einander näher oder entfernter gerückt sind.

In dieser Abhandlung habe ich die Bedingungen, welche die Bildung des amorphen unlöslichen Schwefels oder die der kleinen Oktaeder durch feurigen Fluss, wie sie zuerst Brame erhielt, bestimmen, unberücksichtigt gelassen. Ich glaube dass diese anormalen Erscheinungen nur die Wirkungen von Ueberschmelzung sind, welche eine ungleiche Vertheilung von Wärme veranlassen; ein Theil der Masse bleibt bei einer Temperatur, bei welcher sie fest wird, flüssig oder weich, während ein anderer Theil mit einer Form erstarrt, welche eine geringere Wärmemenge*) zulässt.

---

# LIV.

# Neue Methode Zinnoxyd zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, wollene und baumwollene Zeuge mit Zinnoxyd zu verbinden.

Von

***J. Löwenthal.***

Bemüht, eine einfache und sichere Methode festzustellen, zur Auffindung kleiner Mengen von Zinnchlorid im Zinnchlorür,

---

*) Diess fordert für den amorphen, unlöslichen Schwefel die grösste Dichtigkeit; meine Versuche mit dem Volumenometer Regnault's würden dies auch zeigen; einige Ungewissheiten, welche von der ausserordentlichen Zertheilung der Substanz abhängen (ein Ballon von 250 C. C. kann nur 45 Grammen fassen), gestatten noch nicht genaue Zahlen anzugeben.

fand ich, dass die schwefelsauren Alkalien die Eigenschaft besitzen, das Zinnchlorid zu zersetzen und aus seiner wässrigen Lösung Zinnoxydhydrat zu fällen, während sie, bei Abschluss der atmosphärischen Luft, ohne alle Wirkung auf das Zinnchlorür sind.

Diese neue Thatsache bot mir nun nicht allein ein ganz geeignetes Mittel zu dem vorgenannten Zwecke, sondern ich fand auch bei weiterer Nachforschung, dass sie sowohl zu manchen quantitativen analytischen Scheidungen, wie zu verschiedenen Operationen in der Färberei u. s. w. eine sehr geeignete Grundlage abgebe.

Um mich zunächst zu überzeugen, dass es wirklich das schwefelsaure Alkali und nicht etwa das ihm zur Auflösung dienende Wasser sei, welches die Zersetzung bewirkt, stellte ich folgende Versuche an:

1) Ein Gramm wasserfreies Zinnchlorid wurde in 100 C. C. kaltem Wasser gelöst und die Auflösung sich selbst überlassen; sie blieb 2 bis 3 Stunden lang klar, dann fing sie an zu opalisiren. Die vollständige Zersetzung aber war erst nach 6—8 Tagen beendigt.

2) Ein Gramm wasserfreies Zinnchlorid in 60 C. C. kaltem Wasser gelöst, fing erst nach 36 Stunden an schwach zu opalisiren. Die Trübung vermehrte sich äusserst langsam, war nach einigen Tagen noch ganz unerheblich und erst nach Wochen erschien die Flüssigkeit etwas milchig.

Nachdem so das Verhältniss zwischen Zinnchlorid und Wasser festgestellt war, welches angewendet werden konnte, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, stellte ich zunächst folgende Versuche an, um über die Erscheinungen der fraglichen Reaction ganz in's Klare zu kommen:

a. 0,5 Gramm Zinnchlorid wurde mit 30 C. C. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (18 °C.) vermischt, in welchem 1 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Natron aufgelöst war. Der Niederschlag bildete sich sogleich.

Diesen wie die folgenden Versuche stellte ich in der Art an, dass ich das wasserfreie Chlorid erst mit 9 Theilen Wasser mischte und diese Lösung alsdann anwendete. Das in derselben schon vorhandene Wasser wurde in Rechnung gebracht.

b. Der in a beschriebene Versuch wurde mit der Abän-

derung angestellt, dass dem Zinnchlorid 0,125 Grm. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zugesetzt wurde. — Die Flüssigkeit wurde anfangs opalisirend, rasch trübe, und nach Verlauf einer Minute schien die Zersetzung beendigt.

c. Bei Zusatz von 0,25 Salzsäure trat dieser Zeitpunkt erst nach 3 Minuten, bei Zusatz von 0,375 Salzsäure nach 10 Minuten, bei Zusatz von 0,5 Grm. Salzsäure nach 43 Minuten ein. Bei Zusatz von 0,925 Salzsäure war die Zersetzung erst nach etwa $1^1/_2$ Stunden beendigt, bei Zusatz von 0,75 Salzsäure blieb die Flüssigkeit mehrere Stunden lang klar, am andern Morgen aber war die Zersetzung erfolgt.

d. 0,5 Grm. Zinnchlorid wurde mit 0,5 Grm. Salzsäure und 30 C. C. Wasser bei 18° C. vermischt, in welchem 2,5 Gramm krystallisirtes schwefelsaures Natron aufgelöst war. Die Flüssigkeit blieb anfangs klar, trübte sich bald, nach 7 Minuten war die Zersetzung beendigt.

e. Der in c angeführte Versuch mit 0,5 Gramm Salzsäure wurde wiederholt, die anfangs klare Flüssigkeit erwärmte ich bis auf etwa 60° C. Die Zersetzung erfolgte sofort.

f. 0,5 Gramm Zinnchlorid wurde mit nur 15 Grm. Wasser zersetzt, in welchem 1 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Natron aufgelöst war. Die Flüssigkeit blieb kalt klar, beim Erwärmen aber erfolgte sogleich die Zersetzung. Beim Erkalten verschwindet der Niederschlag nicht wieder.

g. Metazinnsäure wurde mit Salzsäure längere Zeit digerirt, die Salzsäure abgegossen und der Rückstand durch Zugiessen von Wasser in Lösung gebracht. Bei Zusatz von schwefelsaurem Natron trat die Zersetzung sofort ein. — Mit concentrirter Salmiaklösung liess sich die genannte Metazinnsäurelösung ohne Trübung mischen, bei Zusatz von schwefelsaurem Natron aber erfolgte sofort Ausscheidung.

Aus diesen Versuchen folgt:

1) Dass die Zersetzung in der Kälte nur bei einer gewissen Wassermenge erfolgt.

2) Dass sie bei Abwesenheit von freier Säure, bei Anwesenheit von geeigneter Wassermenge und bei Zusatz von etwa 2 Aequivalenten schwefelsaurem Natron auf 1 Aequiv. Zinnchlorid sogleich erfolgt.

3) Dass freie Säure die Zersetzung mehr oder weniger hin-

dert, so zwar, dass letztere um so später eintritt, je grösser die Menge der Säure.

4) Dass bei gleicher Menge freier Säure die Zersetzung um so rascher eintritt, je grösser die Menge des schwefels. Natrons.

5) Dass Erwärmung die Zersetzung in allen Fällen begünstigt.

Ich versuchte nun weiter, ob nur die schwefelsauren Alkalien die fragliche Zersetzung hervorzubringen vermögen, oder ob sie auch mit Hülfe anderer neutraler schwefelsaurer Salze bewerkstelligt werden könne und fand, dass sehr viele, vielleicht alle löslichen, in gleicher Weise wirken. Diejenigen, welche ich wirklich anwendete, sind: schwefelsaure Magnesia, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Aber nicht nur die schwefelsauren, auch die salpetersauren Salze (und muthmasslich noch viele andere Sauerstoffsalze) bewirken die gleiche Zersetzung; ausgeführt habe ich dieselbe mit salpetersaurem Kali, Natron, Ammon, Baryt, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Zur Erklärung der Zersetzung war es nun vor Allem erforderlich, die Natur des Niederschlages kennen zu lernen, namentlich festzustellen, ob derselbe die Säure des Zersetzungsmittels ganz oder theilweise enthalte oder nicht. Zu diesem Ende wurde der durch schwefelsaures Natron erhaltene Niederschlag, nachdem er so lange ausgewaschen war, bis das Waschwasser Barytlösung nicht mehr trübte, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Sie blieb vollkommen klar, zum Beweise, dass der Niederschlag reines Zinnoxydhydrat war.

Die Zersetzung scheint mir nun in folgender Weise stattzufinden.

$$SnCl_2 + 4NaO, SO_3 + 4HO = SnO_2, 2HO(?) + 2NaCl + 2(NaO, HO, 2SO_3).$$

Nach diesem Schema erfolgt sie erst bei Einwirkung von 4 Aeq. schwefelsaurem Natron. Die Versuche haben aber gelehrt, dass sie mit viel weniger, namentlich mit 2 und selbst mit 1 Aeq. ausgeführt werden kann, nur ist dann eine grössere Menge Wasser erforderlich. In dem Falle wird somit Säure frei, welche jedoch, bei genügender Wassermenge, die Zersetzung

(bei der offenbar das Bestreben des Zinnoxydhydrates nach Ausscheidung eine Hauptrolle spielt) nicht bleibend verhindern kann, und zwar um so weniger, je mehr Wasser vorhanden und je höher die Temperatur.

Letzteres kann nicht auffallen, da schon aus Fremy's Arbeit bekannt ist, dass sich die Lösung des Zinnoxydhydrats in verdünnter Schwefelsäure beim Kochen zersetzt. Die bei weniger als 4 Aeq. schwefelsaurem Natron angegebene Zersetzungsweise findet auch bei Anwendung salpetersaurer Salze statt.

Es galt jetzt vor Allem, den Beweis zu liefern, dass man mit Hülfe der fraglichen Zersetzung alles vorhandene Zinn niederschlagen könne, sowie ferner die Frage zu entscheiden, ob die so bewerkstelligte Trennung des Zinns vom Chlor eine vollständige sei.

Zu diesem Zwecke führte ich die folgenden Analysen aus. Das Zinnchlorid, welches ich dazu verwendete, wurde auf die Art bereitet, dass Chlorgas über Zinn geleitet, das erhaltene Zinnchlorid in einer einige Stücke Zinn enthaltenden Glasretorte aufgefangen, mehrere Tage digerirt und die wasserhelle Lösung abdestillirt wurde. Um nun die Schwierigkeiten des Wägens von wasserfreiem Zinnchlorid zu umgehen, machte ich eine Lösung von ohngefähr 30 Grm. desselben in 450 Grm. Wasser und verwendete diese Lösung zu den nachstehenden Analysen.

### A. *Mit schwefelsaurem Natron ausgeführte.*

1) 9,5002 Grm. obiger Lösung wurden mit 2,5 Grm. krystallisirtem schwefelsauren Natron (1 Aeq. : 2 Aeq.) zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit ohne Erwärmung einige Stunden gestanden hatte, filtrirte ich. (Die Flüssigkeit betrug ohngefähr 150 C. C.) Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Es ergab sich an Zinnoxyd 0,6000 Grm., entsprechend metallischem Zinn 0,4716.

Das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und der Niederschlag von Chlorsilber nach dem Absetzen in gelinder Wärme filtrirt. Er betrug geglüht 2,2968 Grm., entsprechend Chlor 0,5678.

2) 10,6788 Grm. derselben Zinnchloridlösung lieferten, wie in 1 behandelt: Zinnoxyd 0,6759 Grm., entsprechend Zinn 0,5312

Grm., ferner Chlorsilber 2,5729 Grm., entsprechend Chlor 0,6361 Grm.

*B. Mit salpetersaurem Ammon ausgeführte.*

9,3393 Grm. obiger Zinnchloridlösung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Grm. salpetersaurem Ammon versetzt. Nach einigen Stunden filtrirte ich.

| | | |
|---|---|---|
| Erhalten: Zinnoxyd | 0,5885 | Gramm. |
| entsprechend Zinn | 0,4628 | „ |
| Chlorsilber | 2,2527 | „ |
| entsprechend Chlor | 0,5569 | „ |

2) 11,749 Grm. Lösung lieferten ferner, mit 5 Grm. salpetersaurem Ammon versetzt, und nach 12 Stunden filtrirt:

| | | |
|---|---|---|
| Zinnoxyd | 0,7395 | Gramm. |
| gleich Zinn | 0,5813 | „ |
| ferner | | |
| Chlorsilber | 2,8372 | „ |
| gleich Chlor | 0,7014 | „ |

Ich stelle in Folgendem die Resultate dieser Analysen zusammen.

| | 100 Theile obiger Lösung enthalten Zinn: | 100 Theile obiger Lösung enthalten Chlor: |
|---|---|---|
| **Nach A.** | | |
| 1) | 4,964 | 5,976 |
| 2) | 4,975 | 5,956 |
| **Nach B.** | | |
| 1) | 4,953 | 5,962 |
| 2) | 4,948 | 5,971 |

Sonach enthalten 100 Theile wasserfreies Zinnchlorid:

| | Berechnet: | | Gefunden: nach A. I. | nach A. II. | nach B. I. | nach B. II. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sn | = 735,294 | — 45,30 | 45,37 | 45,51 | 45,38 | 45,32 |
| 2 Cl | = 886,560 | — 54,70 | 54,63 | 54,49 | 54,62 | 54,68 |
| | 1621,854 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass die Trennung des Zinns vom Chlor auf diese Weise mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden kann.

Will man sich überzeugen, ob auch alles Zinn ausgefällt ist, so nehme man ein zur Hälfte mit der Zersetzungslösung gefülltes

Proberöhrchen, erhitze und füge einen Tropfen des zuerst ablaufenden Filtrates zu. Entsteht ein Niederschlag, so ist die Zersetzung noch nicht beendigt.

Soll Zinn aus einer Lösung gefällt werden, welche sehr viel freie Säure enthält, so stumpfe man den grösseren Theil derselben mit Ammon ab, ehe man das Zersetzungsmittel zufügt.

Um zu sehen, wie viel bei einem Wasserverhältniss 1:60 1 Aeq. schwefelsaures Natron Zinnoxyd auszuscheiden vermöge, stellte ich noch folgenden Versuch an.

9,7912 Grm. der obigen Zinnchloridlösung, worin nach dem Mittel der oben angeführten Analysen 0,7856 Zinn enthalten sind, versetzte ich, nachdem so viel Wasser zugefügt war, dass das Verhältniss 1 Zinnchlorid:60 Wasser herrschte, mit 0,5025 Grm. wasserfreiem schwefelsauren Natron (um völlig 1 Aeq. zu nehmen, wären 0,586 Grm. erforderlich gewesen), liess einige Stunden in der Kälte stehen, filtrirte dann ab und begann mit dem Auswaschen nicht eher, als bis die Flüssigkeit völlig abgelaufen war Ich that dies, um jeder Zersetzung durch Wasser nach Möglichkeit vorzubeugen. Nach völligem Auswaschen wurde der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen. Er betrug 0,6166 Grm. — Aus dem Filtrat schlug sich bei Zusatz von weiterem schwefelsauren Natron noch 0,0039 Grm. Zinnoxyd nieder, zum Beweis, dass der zuerst angewendeten Menge schwefelsauren Natrons Zinnchlorid im Ueberschuss dargeboten war. Addirt man beide Zinnoxydmengen und berechnet sie auf den Gehalt an Zinn in 100 Th. Lösung, so findet man 4,982, was mit den oben erhaltenen Zahlen gut übereinstimmt. Berechnet man aber die Aequivalentverhältnisse zwischen dem erst angewendeten schwefelsauren Natron und dem dadurch ausgefällten Zinnoxyd, so ergiebt sich, dass 1 Aeq. schwefelsaures Natron mehr als 1 Aeq. Zinnoxyd ausfällte, denn während 0,530 Grm. das Quantum ist, welches dem Verhältniss 1 Aeq. : 1 Aeq. entsprochen hätte, fällte es in Wirklichkeit 0,6166 Grm., d. i. 1,16 Aeq.

Auch bei diesem Versuch fand sich alles Chlor im Filtrat. Die Menge des erhaltenen Chlorsilbers betrug 2,3604 = 0,583 Chlor = 5,954 in 100 Th. der Lösung.

---

Von der besprochenen Ausfällung des Zinnoxyds lässt sich nun in vielen Fällen Nutzen ziehen. Ich beschränke mich darauf die wesentlichsten aufzuführen.

1) Sie dient zur Entdeckung des Zinns bei der qualitativen Analyse und zwar in fast allen Flüssigkeiten.

2) Sie vermittelt eine genaue und einfache quantitative Bestimmung des Zinns, sowie eine leicht ausführbare und vollkommene Trennung desselben von Chlor und anderen Salzbildern, — von den Alkalien und gewiss auch von vielen andern Körpern.

Sie ist namentlich auch für die Techniker von grossem Nutzen zum Behufe der Werthbestimmung der käuflichen Zinnpräparate. Da Jene öfters nicht im Besitze ganz genauer Wagen sind, müssen sie mit grösseren Mengen arbeiten; wobei die Ausfällung mit Schwefelwasserstoff immerhin misslich ist. Sie nehmen daher meist ihre Zuflucht zur Salpetersäure und erhalten auf diesem Wege stets ein ungenaues Resultat, weil sich beim Abdampfen Zinnchlorid verflüchtigt.

Bei Versuchen, welche zum Zwecke hatten, die quantitative Scheidung des Zinnoxyds vom Zinnoxydul zu bewerkstelligen, erhielt ich bei Vermischung von 9,0723 obiger Lösung welcher einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, mit 10,6196 einer Zinnchlorürlösung, welche 16% Zinnoxydul entsprach, 0,6792 Zinnoxyd, entsprechend Zinn 0,5339 Grm., oder berechnet auf 100 Theile der Lösung 5,002, somit nur 0,042% mehr als das Mittel der oben gefundenen Resultate, welches 4,960 beträgt.

Weniger genau fiel eine Scheidung des Zinnoxyds von Kupferoxyd, sowie eine solche von Arsensäure aus, indem der Niederschlag stets etwas Kupferoxyd oder Arsensäure zurückhielt, selbst dann, als derselbe nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit schwefelsaurem Natron gefällt wurde, so wurden bei der Trennung von Kupferoxyd in obiger Zinnchloridlösung einmal 5,029, das andere Mal 5,088 Grm. Zinn gefunden, statt 4,960.

3) Sie bietet ein sehr geeignetes Mittel dar, Zeuge (baumwollene, wollene und seidene) mit Zinnoxyd zu verbinden (denselben eine Zinnbeize zu geben). Die Erfahrungen, welche ich in dieser Beziehung gemacht habe, berechtigen mich zu dem Ausspruche, dass diese Methode — richtig angewendet — vor

dem Beizen mit den theureren zinnsauren Alkalien den Vorzug verdient.

4) Sie gestattet — auf geeignete Art angewendet — die Darstellung schöner zinnhaltiger Lackfarben.

Ich kann diese Arbeit nicht schliessen, ohne zuvor bemerkt zu haben, dass ich dieselbe in dem Laboratorium des Hrn. Professor Girardin in Rouen angefangen, in dem des Hrn. Professor Persoz in Paris fortgesetzt und in dem Laboratorium des Hrn. Professor Fresenius zu Wiesbaden beendigt habe.

Die genannten Herrn haben mich bei dieser Arbeit mit ihren umfassenden Kenntnissen auf das Bereitwilligste unterstützt; besonders bemühte sich Herr Prof. Fresenius noch, mir bei Veröffentlichung dieses Aufsatzes hülfreich zu sein, da ich durch längeren Aufenthalt in Frankreich der deutschen Sprache nicht mehr in hinlänglichem Grade mächtig war. Ich fühle mich desshalb verpflichtet, demselben hiermit meinen innigsten Dank öffentlich auszusprechen.

---

# LV.

# Ueber die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber.

Von

**Horsford.**

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 306.)

An die frühern Versuche von Daniel*) und Henry**) anknüpfend hat der Verfasser über das Verhalten mehrerer Metalle gegen Quecksilber Versuche angestellt, welche indess nur mit Blei und Zinn einigermassen positive Resultate lieferten. Die Versuche wurden so angestellt, dass Stäbe von den Metallen theils in eine Kufe mit Quecksilber bis zu einer gewissen Tiefe

---

*) Annals of Roy. Inst. Vol. I.

**) Pogg. Ann. LII, 187.

eingesenkt, lange Zeit darin blieben, theils heberförmig gebogen mit dem kürzern Schenkel in das Quecksilber eintauchten, während unter dem längern Schenkel sich eine Schale befand, welche das Quecksilber aufnahm.

1) Die Versuche mit Blei lieferten folgende Resultate:

a. Das mit Quecksilber gesättigte Blei hat ein etwas höheres spec. Gew. als reines Blei.

Gezogenes Blei = 11,414, dasselbe mit Hg gesättigt 11,421
Gegossenes „ = 11,405; „ „ „ 11,464

Es sind indess unter den einzelnen Versuchen, von denen die obigen Zahlen das Mittel sind, sehr grosse Abweichungen bemerkbar, welche darin ihren Grund haben mögen, dass Quecksilber von dem Blei in ungleichem Masse auflöst.

b. Die Schnelligkeit, mit welcher Quecksilber in Blei eindringt, ist grösser in gegossenem als in gehämmertem Blei; sie scheint „eine Art geometrischer Progression zu befolgen," vermindert sich aber nach einigen Monaten bis auf weniger als 1/1000 von der Anfangsgeschwindigkeit. Es stieg das Quecksilber in einem Stabe

aus gezogenem Blei in 24 Stunden bis zu 0,07 m. m. Höhe
„ „ „ „ „ „ 0,085 „ „
„ gezog. Blei wäh. d. Dauer d. Experim. (313 Tge.) bis z. 0,143 m. m.
„ gegoss. „ „ „ „ „ „ 0,177 „
„ „ „ „ „ „ „ „ 0,250 „

im letzten Versuch waren kurze, zusammengeschmolzene Stücke von Blei angewendet.

c. Die Durchdringung des Metallstabs ist sehr schnell, wenn das Quecksilber von oben nach unten fliessen kann. In einem Bleistab von 0,8 m. m. Länge drang das Quecksilber während 2 Stunden bis auf 0,36 m. m. und tropfte in weniger als 2 Tagen unten heraus.

d. Das durchgedrungene Quecksilber schliesst im Innern des Tropfens reineres Blei ein, während die Oberfläche des Tropfens nur eine dünne Haut ist, und dieses Blei wird aus dem Innern des Stabes entnommen.

e. Die Menge Quecksilber, die in einer gegebenen Zeit durch einen heberförmigen Stab bei einer bestimmten Länge seines kürzern Schenkels fliesst, hängt von der mit dem Quecksilber in Berührung kommenden Fläche des Bleis ab.

f. Mit Blei gesättigtes Quecksilber geht durch reines Blei, wie durch Bleistäbe, die selbst schon mit Quecksilber gesättigt sind, hindurch.

g. Ein mit Quecksilber gesättigter Bleistab enthält durchschnittlich 3,625 p. C. Quecksilber, verliert aber davon nach 7 Monate langem Verweilen an der Luft fast alles Quecksilber (bis auf ungefähr 0,85 p. C.) und bekommt dann seine ursprüngliche Textur fast völlig wieder.

h. Das durch die Stäbe fliessende Amalgam besteht aus

97,48 Quecksilber,
2,52 Blei.

Das feste krystallinische Amalgam, welches sich um den ins Quecksilber tauchenden Stab bildet, aus

63,97 Quecksilber,
36,03 Blei.

Das krystallinische Amalgam verhindert, wo es eine Decke bildet, das Verdunsten des Quecksilbers.

i. Ein dünner Stab von 0,04 Mm. Länge, senkrecht in Quecksilber stehend, erweiterte sich nach 194 Tagen gerade unter seiner Spitze, barst dann und zeigte im Innern krystallische Winkel und Flächen. Die Krystallisation wurde durch 90 folgende Tage beobachtet. Hat sie einmal begonnen, so wird das Fortschreiten des Quecksilbers verhindert.

2) Die Versuche mit Zinn ergaben Folgendes:

a. Das spec. Gew. des mit Quecksilber gesättigten Zinns ist grösser als das des reinen Zinns.

Spec. Gew. des reinen Zinns = 7,29 (zum Versuch dienend)
„ „ „ mit Hg gesät. „ = 7,50
„ „ „ kryst. Amalgams = 8,00

b. Die Geschwindigkeit, mit welcher Quecksilber durch Zinnstäbe geht, ist anfangs geringer als beim Blei, aber sie ist gleichmässig, während sie beim Blei schnell abnimmt. Die heberförmige Wirkung der Zinnstäbe kann nicht lange beobachtet werden, weil bald ein krystallinsches Amalgam entsteht und der Stab bricht.

c. Mit Blei gesättigtes Quecksilber fliesst durch heberförmige Zinnstäbe durch und das Durchgeflossene besteht aus Zinn und Quecksilber. Auf dem Boden der Quecksilberkufe aber findet man ein krystallisirtes Amalgam von Zinn und Blei.

d. Das feste krystallisirte Zinnamalgam besteht aus

| | |
|---|---|
| Zinn | 82,5 p. C. |
| Quecksilber | 17,5 „ |
| | $= Hg\ Sn_8$. |

Das durchfliessende Amalgam enthält 1,55 p. C. Zinn. Sobald das Zinn mit Quecksilber gesättigt ist, beginnt es zu krystallisiren. Es verliert alsdann an der Luft kein Quecksilber.

In einem Streifen einer gewalzten amerikan. Goldmünze von 0,0006 Mm. Dicke stieg das Quecksilber in 240 Tagen bis auf 0,008 Mm. Höhe, in einem Silberstreifen ähnlicher Art (von 0,00009 Mm. Dicke) auf 0,0085 in derselben Zeit.

Versuche mit Zink und Cadmium missglücken wegen sofortiger Auflösung beider Metalle. Eisen, Platin, Palladium, Kupfer und Messing sind bei gewöhnlicher Temperatur undurchdringlich für Quecksilber.

# LVI.

# Notizen.

## 1) *Zwei neue Mineralien und eine neue Erde.*

Von D. Owen.

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 420.)

*1. Thalit.* In den Mandelsteintrapps am nördlichen Ufer des oberen Sees findet sich ein weiches grünes Mineral, welches aus einem wasserhaltigen Silicat der Magnesia und einer neuen Erde besteht, deren Eigenschaften zwischen denen der Magnesia und des Mangans liegen. Das reine Mineral ist blass gelblich grün, weich wie Wachs, giebt im Kolben Wasser, färbt die äussere Flamme grünlich, schmilzt in dünnen Splittern an den Ecken, wird weiss und blättert nicht auf. In Soda löst es sich nur theilweis und schwer und giebt dann ein an den Rändern schwach blau gefärbtes Email. Spec. Gew. 2,548. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor und löst sich mit Ausnahme der Kieselerde fast völlig. Die Zusammensetzung wurde gefunden zu

| | |
|---|---|
| Kieselsäure | 42, |
| Thonerde | 4,6 |
| Eisenoxyd | 1,5 |
| Magnesia | 20,5 |
| Kali | 0,8 |
| Wasser | 18, |
| Mangan | Spuren |
| Neue Erde | 10—12. |

Von der Thonerde wurde die neue Erde durch Kali, von der Magnesia durch Fällung vermittelst Ammoniak aus der salmiakhaltigen Lösung getrennt und das Eisenoxyd wurde durch Eindampfen fast zur Trockne und Aufspritzen von Wasser abgeschieden. Indessen ist die neue Erde etwas in Salmiak löslich und jene Methode kann daher nicht zur quantitativen Bestimmung dienen.

So abgeschieden hat die von Magnesia und Eisen freie Erde folgende Eigenschaften: sie hat das Ansehen von gepulvertem trocknen Eiweiss, löst sich leicht in Salpetersäure und unter Chlorentwicklung in Salzsäure. Die concentrirte salzsaure Lösung hat eine schöne grasgrüne Farbe und liefert entweder blassgrüne oder chromgelbe Krystalle, je nach der Temperatur, bei welcher man krystallisiren lässt. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak in neutralen Lösungen einen weissen Niederschlag; ebenso mit zweifach kohlensaurem Kali. Durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak bilden sich eine Anzahl kleiner Blasen, von denen jede durch eine zarte durchscheinende Haut begrenzt zu sein scheint. Mit Kaliumeisencyanür entsteht ein weisser Niederschlag, ebenso mit Schwefelammonium, bernsteinsaurem und benzoësaurem Ammoniak selbst in schwach saurer Lösung. Krystalle von schwefelsaurem Kali geben nur nach langem Stehen einen sehr geringen Niederschlag. Von der Yttererde unterscheidet sich die neue Erde dadurch, dass ihre schwach sauren Lösungen durch Oxalsäure nicht, dagegen durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt werden, von der Zirconerde durch die Löslichkeit in Salz- und Salpetersäure nach dem Glühen, vom Cer durch die Farbe ihrer Salze und den Mangel an der ziegelrothen Farbe der Erde nach dem Glühen.

Hieraus darf man schliessen, dass, wenn der beschriebene

Körper kein neuer ist, er wenigstens eine bisher unbekannte Modification einer bekannten Erde sein muss.

2. *Mineral vom Kettle-Fluss, ähnlich dem Saponit.* Mit dem vorigen Mineral hat ein anderes aus einem Mandelstein nahe beim Kettle-Fluss in Minnesota viel Aehnlichkeit, aber es enthält nichts von der neuen Erde. Die Analyse ergab:

| In Salzsäure Unlösliches. 85,2 p. C. und zwar: | |
|---|---|
| Kieselsäure | 52,7 |
| Thonerde u. Eisenoxyd | 20 |
| Magnesia | 4,35 |
| Alkali und Verlust | 8,15 |

| In Salzsäure Lösliches. 14,8 p. C. und zwar: | | |
|---|---|---|
| Thonerde | 3,3 | Der Ueberschuss rührt wahrscheinlich von der nicht hinreichend ausgewaschenen Thonerde her. |
| Eisenoxyd | 1,2 | |
| Magnesia | 0,73 | |
| Mangan (?) | 0,9 | |
| Kali | 0,7 | |
| Natron | 1,1 | |
| Wasser | 9 | |

Am meisten Aehnlichkeit hat diese Zusammensetzung mit der des Phillipsits von Island, und das Mineral würde dann ein Magnesia-Harmotom sein. Es dekrepitirt vor dem Löthrohr und schmilzt dann zu einem beinahe farblosen Glase mit einem schwachen Stich ins Gelbliche.

---

## 2) *Zwei neue Mineralien von Monroe (Grfsch. Orange.)*

Von C. U. Shepard.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 392.)

1. *Dimagnetit.* Gerades rhombisches Prisma, M : M ungef. = 130°. Lange Krystalle, auf den Prismenflächen der Länge nach schwach gestreift. Farbe eisenschwarz. Flächenglanz schwach. Spaltbarkeit parallel M. Bruch muschlig mit unvollkommen metall. Glanz. Härte = 5,5. Spec. Gew. = 5,789. Polar magnetisch.

Verhalten vor dem Löthrohr wie Magneteisenstein, mit dem das Mineral wahrscheinlich gleich zusammengesetzt ist. Es findet sich auf Magneteisenstein eingewachsen in Krystallen von bis 1½ Zoll Länge. Der Name ist wegen der muthmaasslichen Dimorphie des $\dot{\mathrm{Fe}}\,\dddot{\mathrm{Fe}}$ angenommen.

2. *Jenkinsit* von demselben Fundort wie das vorige Mineral; aufgewachsen auf dichtem Magneteisenstein und dunkelgrünen Pyroxen. Das Aeussere gleicht sehr dem des cornischen Skorodits in Bezug auf die schwärzlichgrüne Farbe, das Pulver aber ist pistaziengrün. Glanz schwach glasig. Durchscheinend. Härte = 2,6. Spec. Gew. = 2,4 — 2,6. Vor dem Löthrohr verliert das Mineral Wasser, schwärzt sich und wird stark magnetisch. An dünnen Kanten zu schwarzen Kügelchen schmelzbar. Leicht löslich in Königswasser unter Abscheidung von Kieselsäure. Es enthält Kieselerde, Eisenoxyd, Magnesia und Wasser, keine Thonerde (auf Alkalien ist nicht untersucht), und scheint chemisch und mineralogisch dem Pikrosmin von Engelburg nahe zu stehen.

---

### 3) *Ueber die Einwirkung der Eisensalze auf das Keimen und die Vegetation.*

Von J. L. Lassaigne.

(*Compt. rend.* t. *XXXIV*, 16, 587.)

Folgende Beobachtungen gehen aus der Abhandlung des Verfassers hervor:

1. Die löslichen Eisensalze, welche auf kiesigen Boden gebracht keine Zersetzung erleiden, sind dem Keimen und der Vegetation, wie schon Gasparin beobachtet hat, schädlich.

2. Werden die löslichen Eisensalze mit Ackerboden vermischt, welcher Kalkerde (kohlensauren Kalk) enthält, so werden sie allmählich in kohlensaures Eisenoxydul oder in Eisenoxyd zersetzt, welche Substanzen keine schädliche Wirkung auf Körner und Pflanzen ausüben und zuweilen, wegen ihrer geringen Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, in kleiner Menge von den Pflanzen absorbirt werden können.

3. Das Keimen und die Vegetation in dem gewöhnlichen Ackerboden und in dem mit einer kleinen Menge Eisenoxydsalzen versetzten, bietet keinen bemerkbaren Unterschied dar.

4. Unter den beiden erwähnten Verhältnissen konnte in der grünen Farbe der Stengel und Blätter kein Unterschied bemerkt werden.

5. Die schädliche Wirkung der Eisenoxydul- und Oxydsalze auf die Samen und Würzelchen der Pflanzen wird durch eine Zusammenziehung der organischen, vegetabilischen Gewebe im Allgemeinen und durch die Verbindungen verursacht, welche sie mit den letztern eingehen, die ihre Lebensfunction verändern und vernichten. In dieser Hinsicht wirken diese Metallsalze auf die vegetabilischen, stickstoffhaltigen Gewebe eben so, wie auf die thierischen Membranen und Gewebe. Zufolge der Versuche des Verfassers mit Samen und mit Wurzeln von Pflanzen bei Anwendung von Eisensalzen, erklärt es sich, dass die Wirksamkeit, welche zuweilen diese Salze in geringer Dose bei der Bewässerung zeigen, nicht von einer Absorption, sondern von einer Wirkung herrührt, welche von dieser wesentlich verschieden ist. Die Absorption einer gewissen Menge dieser Salze würde bald den Tod der Pflanzen herbeiführen.

6. Die guten Wirkungen, welche bei dem Besprengen mit gelöstem schwefelsauren Eisenoxydul zur Vernichtung gewisser schädlicher Pflanzen auf künstlichen Wiesen beobachtet worden sind, lassen sich dadurch erklären, dass die Wurzeln jener einer gewissen Menge von nicht durch den Boden zersetzten Eisenoxydsalzes zugänglich sind, während die des Luzerns diesen schädlichen Einfluss nicht erleiden.

7. Die Bildung des grünen Stoffes der Pflanzen scheint nicht von der Gegenwart oder von der Abwesenheit des Eisens im Boden abhängig zu sein.

8. Die geringe Menge Eisenoxyd, welche man in der Asche aller Feld- und Gartenpflanzen findet, bezeugt, dass dieses Oxyd, welches einen Bestandtheil des Bodens und der Dünger ausmacht, während der Vegetation absorbirt werden kann, und dass der Zusatz einer gewissen Menge von Eisenoxydulsalzen nur eine geringe Vergrösserung ihres normalen und veränderlichen Eisengehalts bewirkt.

---

### 4) Leichte Zersetzung des Ammoniaks. Neue Quelle von reinem Wasserstoff zur Reduction von Metalloxyden.

Von Bonet y Bonfill.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. XXXIV*, 16, 588.)

Man glaubt, dass zur Zersetzung des Ammoniaks eine höhere Temperatur als die der Rothglühhitze nöthig sei.

Ich fand indessen, dass das Ammoniak leicht und vollständig durch eine geringere Hitze als die der beginnenden Rothglühhitze bewirkt wird, wenn es durch eine mit gebranntem Kalk gefüllte Porzellanröhre geht. Damit dieser Kalk vollständig vom Wasser und von der Kohlensäure befreit wurde, erhitzte ich ihn über eine halbe Stunde hindurch bei starker Rothglühhitze, entfernte dann den Dom des Ofens und legte die glühenden Kohlen, welche die Porzellanröhre bedeckten, bei Seite, um die Temperatur zu erniedrigen. Nachdem die Röhre roth zu glühen aufgehört hatte, liess ich das trockne Ammoniakgas hindurch gehen und erhielt sogleich einen starken Strom von Stickstoff und Wasserstoff.

Wenn ich das Gas einfach durch die glühende Porzellanröhre gehen liess, so wurde nur eine sehr geringe Menge in Wasserstoff und Stickstoff zersetzt; auch wenn ich die Röhre zur Vergrösserung der Berührungsfläche mit dem Gase, mit Porzellanstücken, nach dem von Scheele und Berthollet empfohlenen Verfahren, füllte, erhielt ich kein günstigeres Resultat.

Diese leichte Zersetzbarkeit des Ammoniaks durch die Hitze kann zur Erzeugung von Wasserstoff benutzt werden, welches sich, eben so wie reines Wasserstoffgas verwenden lässt, wenn die Gegenwart des Stickstoffs nicht hinderlich ist. Eine Anwendung des Wasserstoffs finden wir schon in der Rivot'schen Methode zur Reduction der Metalloxyde, wo die Gegenwart des Stickstoffs nichts schadet. Der auf die gewöhnliche Weise erhaltene Wasserstoff enthält stets fremde Gase, welche durch Arsenik, Antimon und schwefelhaltiges Zink gebildet werden, ausserdem noch den ausserordentlich flüchtigen, flüssigen Kohlenwasserstoff, dessen Entfernung schwieriger als die der Wasser-

stoffverbindungen der drei ersten Körper ist. Daraus folgt, dass das nach der Rivot'schen Methode reducirte Metall stets eine mehr oder minder grosse Menge eines Carburetes enthalten muss, dessen Kohlenstoff man berechnen müsste, um ein richtiges Resultat hinsichtlich des Metalles zu erhalten.

---

## 5) *Carrolit, ein neues Kobaltmineral.*

Von W. L. Faber.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 418.)

Das Mineral findet sich in einer Ader von Kupferkies, begleitet von Erubescit. Es ist krystallinisch mit scheinbar rhombischer Spaltbarkeit, metallisch glänzend, zinnweiss bis stahlgrau, von unebenem Bruch, spröde. Härte = 5, 5. Spec. Gewicht 4,58. —

Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt es zu einer weissen, brüchigen und magnetischen Kugel, indem sich Geruch nach einer schwefligen Säure und Arsenik verbreitet, mit Borax, Soda und Phosphorsalz zeigt es die Reaction von Kobalt und Kupfer.

Die Zusammensetzung wurde in 100 Th. gefunden:

| | |
|---|---|
| Unlösliches (Kiesels.) | 2,145 |
| Schwefel | 27,039 |
| Kobalt | 28,502 |
| Nickel | 1,50 |
| Kupfer | 32,988 |
| Eisen | 5,311 |
| Arsenik | 1,815 |

Das Eisen ist als Magnetkies vorhanden und lässt sich durch den Magnet aus dem gepulverten Mineral entfernen. Die Quantität des Nickels ist gerade hinreichend, um mit dem vorhandenen Arsenik Kupfernickel zu bilden. Demnach ist die Zusammensetzung des Rückstandes

$$2\,CoS + CuS.$$

Nach Abzug der fremden Einmengungen ergiebt die Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| Schwefel | 28,355 | die Berechnung nach obiger Formel ergiebt: | 28,077 |
| Kobalt | 33,256 | | 34,050 |
| Kupfer | 38,389 | | 37,873 |

Der Name für dieses Mineral ist von seinem Fundort, Flinksburg in der Grafschaft Carrol (Maryland) entlehnt.

### 6) *Zinnchlorür gegen Incrustation der Dampfkessel.*

Delandre (*Compt. rend.* März 1852, 13) empfiehlt zur Verhinderung des Kesselsteins die Anwendung von Zinnsalz (Zinnchlorür), das sich mit Wasser in ein unauflösliches basisches Salz und in ein lösliches saures verwandelt, welches die Erdsalze auflöst. Er brachte 4 Kilogrm. Zinnsalz in einen Kessel, welcher täglich 12 Stunden unter 3 Atmosphären Druck arbeitete, und während dieser Zeit 1500—1600 Kilogrm. Wasser verdampfte und welcher alle 8 Tage entleert und neu gefüllt wird und versichert, dass Kessel, Hähne, Röhren u. s. w. vollkommen rein geblieben seien. Bei grössern Kesseln, welche täglich entleert werden, rechnet er 1 Kilogrm. Zinnsalz auf das Cubicmeter verdampftes Wasser.

### 7) *Ueber Blutkrystallisation.*

Von Dr. O. Funke.

Es ist mir gelungen, auch das *normale menschliche Venenblut* zum Krystallisiren zu bringen, und zwar auf dieselbe einfache Weise durch Zerstörung der Blutkörperchenhüllen mittelst Wasser, und Verdunstung der Lösung unter dem Deckplättchen, wie ich sie früher für andere Blutarten angegeben habe. Die Krystallisation tritt leicht und jedesmal ein, sobald das Wasser hinreichend auf die Blutzellen eingewirkt, eine hinreichend gesättigte Lösung ihres eiweissartigen Inhalts aus ihren Hüllen befreit hat; es bilden sich so schöne vollkommen ausgebildete Formen, in so reichlicher Menge, wie sie ausser dem Meerschweinchen- und Katzenblut noch bei keinem andern Blut beobachtet wurde. Die Krystalle sind vierseitige Prismen, die dem monoklinoedrischen System angehören, erreichen eine Länge bis zu 3 Linien und eine Dicke bis zu 0,1‴, ihre Farbe ist, je nach der Dicke, mehr oder weniger intensiv gelbroth; ihr Verhalten gegen Reagentien dasselbe, wie es bei den übrigen Blutkrystallen beschrieben wurde.

## Literatur.

Die Kräfte der unorganischen Natur in ihrer Einheit und Entwicklung. Von C. A. Werther, Dr. phil. Dessau. Gebr. Katz. 1852.

Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel. Eine physiologisch-chemische Untersuchung von Dr. F. Bidder und Dr. C. Schmidt, Professoren in Dorpat. Mit 5 Tafeln graphischer Darstellungen. Mitau und Leipzig. G. A. Reyher's Verlagsbhdlg. 1852.

# LVII.

# Versuch einer neuen Interpretation der Turmalin-Analysen.

Von

*C. F. Naumann.*

(Aus den Sitzungsber. der mathem.-phys. Classe der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. v. 21. Febr. 1852.)

Die von Breithaupt schon lange aufgestellte Ansicht, dass innerhalb der Species Turmalin wohl eigentlich *mehre, verschiedene Subspecies* zu unterscheiden sein dürften, hat durch Rammelsberg's vortreffliche Untersuchungen eine gewisse Bestätigung gefunden, welche jenem ausgezeichneten Mineralogen zur grössten Genugthuung gereichen muss. Denn Rammelsberg zeigt, dass die Turmaline in 5 verschiedene Gruppen zerfallen, welchen eben so viele chemische Constitutionsformeln entsprechen, zwischen denen freilich ein gemeinsames chemisches Band vermisst wird.

Wie überraschend nun auch dieses Resultat erscheinen muss, so hat doch Rammelsberg selbst auf ein höchst merkwürdiges Verhältniss hingewiesen, welches in der Zusammensetzung *aller* von ihm*) analysirten Turmaline hervortritt, und sich in der That als das eigentliche *Grundgesetz* verkündet, welches die *ganze* Species in *allen* ihren Varietäten beherrscht.

„Nur unter *einer* Bedingung, sagt Rammelsberg,**) kann man für *alle* Turmaline ein *gleichmässiges* Resultat erhalten,

*) Auch Hermann's Turmalin-Analysen lassen dieses Gesetz mit der grössten Bestimmtheit erkennen.

**) Poggend. Ann. Bd. LXXXI, 1850, S. 30.

Wenn man nämlich den Sauerstoff der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ zu dem der Borsäure addirt, so verhält sich bei allen *diese* Summe zum Sauerstoff der *Kieselsäure,* wie 4:3. Allein, fährt er fort, man kann aus dieser Thatsache *nichts* für die Constitution der Turmaline folgern."

Sollte nun aber ein so durchgreifendes Gesetz wirklich zu keinen weiteren Folgerungen führen? Sollte jenes constante Verhältniss, welchem sich alle Turmaline fügen, einer jeden *stöchiometrischen* Bedeutung ermangeln? — Diese Fragen dürften sich wohl schon Manchem aufgedrängt haben. Das Folgende mag als ein Versuch zu ihrer Beantwortung betrachtet werden.

Zuvörderst müssen wir bemerken, dass das von Rammelsberg angeführte Verhältniss weit genauer stattfindet, als er es selbst erkannt zu haben scheint. Nimmt man nämlich auf den Fluorgehalt der Turmaline Rücksicht, und beachtet man den Umstand, dass dieses Fluor durch starkes Glühen als Fluorsilicium ausgetrieben wurde, so haben wir, in der gewiss erlaubten Voraussetzung, dass schon ursprünglich der *ganze* Fluorgehalt mit *Silicium* verbunden war, den bei jeder Analyse aufgeführten Betrag der Kieselsäure um so viel zu erhöhen, als es die dem Fluorgehalte entsprechende Sauerstoffmenge erfordert, welche letztere $= {}^{8}/_{19}$ des ersteren ist. Indem wir also diese, dem Fluor äquivalente Sauerstoffmenge zu dem Sauerstoff der Kieselsäure addiren, erhalten wir den corrigirten oder wahren Sauerstoffgehalt derselben. Addiren wir ferner die Sauerstoffmengen von $\dot{R}$, $\dddot{R}$ und $\dddot{B}$, und vergleichen wir endlich die so erhaltenen Zahlen mit einander, so tritt das von Rammelsberg erkannte Gesetz mit einer Schärfe hervor, welche nichts zu wünschen übrig lässt. Den Beweis dafür liefert die folgende Tafel, in welcher die analysirten Turmalin-Varietäten unter denselben fortlaufenden Nummern aufgeführt worden sind, wie in Rammelsberg's Abhandlung.

| Varietät Nr. | Wahrer Sauerstoffgehalt der Kieselsäure. | Sauerstoffgehalt von $\dot{R}$, $\dddot{R}$ und $\dddot{B}$ | |  Differenz. |
|---|---|---|---|---|
| | | berechnet nach $^4/_3$. | gefunden. | |
| 1 | 21,14 | 28,19 | 27,34 | — 0,85 |
| 2 | 20,66 | 27,55 | 28,11 | + 0,56 |
| 3 | 20,71 | 27,61 | 27,40 | — 0,21 |
| 4 | 20,97 | 27,96 | 28,09 | + 0,13 |
| 5 | 21,27 | 28,36 | 26,95 | — 1,41 |
| 6 | 20,77 | 27,69 | 27,52 | — 0,17 |
| 7 | 20,53 | 27,37 | 27,29 | — 0,08 |
| 8 | 20,97 | 27,96 | 27,40 | — 0,56 |
| 9 | 20,72 | 27,63 | 27,13 | — 0,50 |
| 10 | 20,16 | 26,88 | 27,51 | + 0,63 |
| 11 | 20,06 | 26,75 | 27,15 | + 0,40 |
| 12 | 20,23 | 26,97 | 26,96 | — 0,01 |
| 13 | 19,82 | 26,43 | 26,37 | — 0,06 |
| 14 | 19,52 | 26,03 | 26,85 | + 0,82 |
| 15 | 19,85 | 26,47 | 26,50 | + 0,03 |
| 16 | 19,22 | 25,63 | 27,02 | + 1,39 |
| 17 | 19,66 | 26,21 | 26,13 | — 0,07 |
| 18 | 19,73 | 26,31 | 26,33 | + 0,02 |
| 19 | 19,95 | 26,60 | 26,99 | + 0,39 |
| 20 | 20,77 | 27,69 | 26,87 | — 0,82 |
| 21 | 20,64 | 27,52 | 26,04 | — 1,48 |
| 22 | 19,91 | 26,55 | 26,77 | + 0,22 |
| 23 | 20,83 | 27,77 | 27,08 | — 0,69 |
| 24 | 20,84 | 27,79 | 27,95 | + 0,16 |
| 25 | 20,91 | 27,88 | 27,00 | — 0,88 |
| 26 | 21,80 | 29,06 | 26,27 | — 2,79 |
| 27 | 21,40 | 28,55 | 28,04 | — 0,51 |
| 28 | 21,00 | 28,00 | 28,49 | + 0,49 |
| 29 | 20,98 | 27,97 | 28,01 | + 0,04 |
| 30 | 22,52 | 30,03 | 26,90 | — 3,13 |

Man sieht aus dieser Tafel, dass nur die Varietät Nr. 30 eine sehr bedeutende Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Sauerstoffgehalte giebt; allein Rammelsberg selbst hat diese Varietät von seinen Betrachtungen *ausgeschlossen,* weil sich solche höchst wahrscheinlich schon in einem Zustande der Zersetzung befand. Eben so zeigen die Varietäten No. 5, 16, 21 und 26 nicht ganz unerhebliche Differenzen, von denen jedoch wenigstens die drei ersteren das allgemeine Resultat nicht wesentlich beeinträchtigen dürften, wenn man bedenkt, mit welchen Schwierigkeiten die Analysen so vielfach und eigenthümlich zusammengesetzter Körper verbunden sind. Bei allen übrigen Varietäten aber sind die Differenzen so unbedeutend, ja zum

Theil so verschwindend klein, dass an der naturgemässen Wahrheit des von Rammelsberg aufgefundenen Gesetzes durchaus nicht gezweifelt werden kann.*) *Dass* nun aber dieses Gesetz aus Rammelsberg's Analysen mit solcher Präcision zu *erkennen* ist, diess verbürgt uns wiederum die grosse Genauigkeit derselben, und verpflichtet uns, es mit ihren Zahlen *genau* zu

---

*) Welchen Einfluss es ausübt, je nachdem die corrigirten oder die *nicht* corrigirten Sauerstoffwerthe der Kieselsäure in Rechnung gebracht werden, diess geht aus folgender Tafel hervor, in welcher, den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure durchweg = 3 gesetzt, die Sauerstoffsummen von $\dot{R}$, $\dddot{R}$ und $\dddot{B}$ nach beiden Methoden ausgedrückt sind.

| Varietät Nr. | Sauerst. v. $\dot{R}$, $\dddot{R}$ u. $\dddot{B}$: bei *nicht* corrigirtem Sauerstoffg. der Kieselerde. | Sauerst. v. $\dot{R}$, $\dddot{R}$ u. $\dddot{B}$: bei *corrigirtem* Sauerstoffg. d. Kieselerde. | Varietät Nr. | Sauerst. v. $\dot{R}$, $\dddot{R}$ u. $\dddot{B}$: bei *nicht* corrigirtem Sauerstoffg. der Kieselerde. | Sauerst. v. $\dot{R}$, $\dddot{R}$ u. $\dddot{B}$: bei *corrigirtem* Sauerstoffg. d. Kieselerde. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,064 | 3,880 | 16 | 4,365 | 4,217* |
| 2 | 4,263 | 4,080 | 17 | 4,132 | 3,987 |
| 3 | 4,183 | 3,969 | 18 | 4,117 | 4,003 |
| 4 | 4,231 | 4,018 | 19 | 4,184 | 4,059 |
| 5 | 3,989 | 3,801* | 20 | 4,130 | 3,881 |
| 6 | 4,189 | 3,975 | 21 | 3,926 | 3,785* |
| 7 | 4,179 | 3,988 | 22 | 4,011 | 4,034 |
| 8 | 4,114 | 3,920 | 23 | 4,095 | 3,900 |
| 9 | 4,123 | 3,928 | 24 | 4,192 | 4,013 |
| 10 | 4,281 | 4,094 | 25 | 4,044 | 3,874 |
| 11 | 4,211 | 4,060 | 26 | 3,767 | 3,599* |
| 12 | 4,152 | 3,998 | 27 | 4,130 | 3,930 |
| 13 | 4,164 | 3,990 | 28 | 4,293 | 4,070 |
| 14 | 4,273 | 4,126 | 29 | 4,214 | 4,005 |
| 15 | 4,136 | 4,005 | 30 | 3,774 | 3,583* |

Abstrahirt man von den 5 mit Sternen bezeichneten Zahlen, so schwanken die Werthe für die übrigen 25 Nummern zwischen 3,874 und 4,126. Sehr auffallend ist es, dass bei *nicht* corrigirtem Sauerstoffgehalte der Kieselerde die Fehler (d. h. die Abweichungen der Zahl 4) fast alle *positiv* ausfallen, mit Ausnahme von 4 Fällen, und dass es gerade *diese* 4 Fälle sind, welche auch bei corrigirtem Sauerstoffgehalte besonders fehlerhafte Resultate liefern. Diess lässt wohl mit Sicherheit schliessen, dass der Kieselsäuregehalt in den Analysen überall *zu klein* angegeben ist, wesshalb denn die Correction desselben vollkommen gerechtfertigt erscheint.

nehmen, und bei der Abrundung derselben zu einfacheren Verhältnissen kein zu leichtfertiges Spiel zu treiben.

Die nächste Folgerung, welche sich aus dem Rammelsberg'schen Gesetze ergiebt, ist nun aber wohl die, dass die Borsäure in den Turmalinen gar nicht die Rolle einer Säure, sondern die Rolle einer *Basis* spielt; eine Folgerung, welche uns um so weniger überraschen kann, da Rammelsberg selbst gezeigt hat, wie dieselbe Deutung der Borsäure auch in einigen andern Fällen zulässig ist. Die Borsäure der Turmaline scheint demnach mit den Basen $\dddot{\mathrm{R}}$ vereinigt werden zu müssen. Zur Rechtfertigung dieser Ansicht mag darauf hingewiesen werden, dass auch die Zusammensetzung des Axinites mit überraschender Genauigkeit durch die sehr einfache Formel $4\dddot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}+5\dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}$ dargestellt wird, sobald man die Borsäure mit zu den Basen $\dddot{\mathrm{R}}$ rechnet.*) Es dürfte daher keineswegs gewagt erscheinen, dasselbe Verfahren auch für die Turmaline geltend zu machen, in welchen sich ja ohnediess die Borsäure auf die Seite der Basen stellt, um mit ihnen gemeinschaftlich das Rammelsberg'sche Gesetz zur Verwirklichung zu bringen.**)

Da die Basen $\dot{\mathrm{R}}$ und $\dddot{\mathrm{R}}$, wie wir später sehen werden, in äusserst verschiedenen Verhältnissen auftreten, so ist es wohl zweckmässig, für das in den Turmalinen dargestellte Doppelsalz einen Ausdruck von der Form:

$$m\dddot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}+\dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}^{n}$$

aufzustellen, in welchem m und n sehr verschiedene Werthe haben können. Diese generelle Formel muss nun aber, zufolge des Rammelsberg'schen Grundgesetzes, in *allen* Turmalinen der Bedingungsgleichung:

$$3m+1:2m+2n=4:3$$

*) Setzt man z. B. $4\dddot{\mathrm{R}}=2\dddot{\mathrm{Al}}+\dddot{\mathrm{Fe}}+\dddot{\mathrm{B}}$, und $5\dot{\mathrm{R}}=4\tfrac{1}{2}\dot{\mathrm{Ca}}+\tfrac{1}{2}\dot{\mathrm{Mg}}$, so giebt diese Formel in 100 Theilen: 43,93 Kieselsäure, 16,29 Alumia, 21,68 Eisen- und Manganoxyd, 19,98 Kalkerde, 1,58 Magnesia und 5,54 Borsäure, in auffallender Uebereinstimmung mit Rammelsberg's Analysen.

**) Da die Krystallformen des Hydrargillites noch nicht sehr genau erforscht sind, so wäre es wohl möglich, dass sie mit denen des Sassolins isomorph befunden würden.

Genüge leisten, welche sich auf die einfachere Form

$$m = 8n - 3$$

zurückführen lässt, wesshalb denn $(8n-3)\dddot{R}\dddot{Si} + \dot{R}\dddot{Si}^{n}$ das allgemeine Schema für die chemische Constitution der Turmaline sein würde.

Die einfachsten Folgerungen, welche sich aus der Bedingungsgleichung $m = 8n - 3$ ergeben, sind aber:

1) dass für $n = \frac{1}{2}$, $m = 1$, und

2) dass für $n = 1$, $m = 5$

wird, was den beiden *speciellen* Formeln

$$2\dddot{R}\dddot{Si} + \dot{R}_2\dddot{Si}$$

$$\text{und } 5\dddot{R}\dddot{Si} + \dot{R}\dddot{Si}$$

entspricht, welche sich auch, um ein besonderes Gleichgewicht der Massen herzustellen,

$$10\dddot{R}\dddot{Si} + 5\dot{R}_2\dddot{Si}$$

$$\text{und } 10\dddot{R}\dddot{Si} + 2\dot{R}\dddot{Si}$$

schreiben lassen würden. Diese beiden Formeln dürften wohl als die beiden *extremen*, ja vielleicht als die beiden *einzigen* Formeln für die Zusammensetzung der Turmaline zu betrachten sein; sie werden mit der grössten Genauigkeit durch die von Rammelsberg analysirten Varietäten No. 1 und No. 28 repräsentirt.

Dass sich aus der *generellen* Formel $m\dddot{R}\dddot{Si} + \dot{R}\dddot{Si}^{n}$ noch mancherlei andere *specielle* Formeln ableiten lassen werden, welche alle dem Gesetze $m = 8n - 3$ genügen, diess bedarf kaum der Erwähnung; so wird z. B. für $n = \frac{3}{4}$, $m = 3$; für $n = \frac{2}{3}$, $m = \frac{1}{3}$. Um jedoch zu einer Entscheidung darüber zu gelangen, ob auch *diese*, oder ob irgend *andere* specielle Formeln wirklich zulässig sind, dazu ist es erforderlich, die Sauerstoffverhältnisse der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ (einschliesslich der Borsäure) in sorgfältige Erwägung zu ziehen.

Setzen wir den Sauerstoff der Basen $\dot{R} = 1$, so ergeben sich in den 29 von Rammelsberg analysirten und berücksichtigten Varietäten folgende Sauerstoffmengen der Basen $\dddot{R}$, welche wir nach ihren allmählich aufsteigenden Werthen geordnet haben, daher die Nummern, unter welchen Rammelsberg die Varietäten aufführt, etwas ausser ihrer Ordnung erscheinen.

| Varietät Nr. | Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \dddot{R}$ | Einfacheres Verhältniss. |
|---|---|---|
| 1 | 1 : 3,104 | 1 : 3 |
| 3 | 1 : 4,087 | 1 : 4 |
| 5 | 1 : 4,283 | |
| 2 | 1 : 4,344 | |
| 6 | 1 : 4,429 | |
| 4 | 1 : 4,721 | |
| 7 | 1 : 4,782 | |
| 13 | 1 : 4,808 | |
| 12 | 1 : 4,861 | |
| 10 | 1 : 4,980 | 1 : 5 |
| 8 | 1 : 5,213 | |
| 14 | 1 : 5,797 | |
| 9 | 1 : 5,851 | |
| 11 | 1 : 6,014 | 1 : 6 |
| 17 | 1 : 7,484 | |
| 16 | 1 : 7,497 | |
| 15 | 1 : 7,893 | } 1 : 8 |
| 22 | 1 : 8,137 | } |
| 18 | 1 : 8,403 | |
| 19 | 1 : 9,147 | 1 : 9 |
| 23 | 1 : 9,258 | |
| 25 | 1 : 9,714 | |
| 24 | 1 : 10,05 | 1 : 10 |
| 20 | 1 : 10,43 | |
| 26 | 1 : 11,33 | |
| 21 | 1 : 13,55 | |
| 28 | 1 : 15,08 | } |
| 27 | 1 : 15,49 | } 1 : 15 |
| 29 | 1 : 16,39 | } |

Bei dem Vertrauen, auf welches Rammelsberg's Analysen so gerechten Anspruch haben, würde es gewiss unbesonnen sein, an diesen Zahlen viel zu mäkeln, um sie *alle* auf *einfachere* Verhältnisse zurückzuführen. Im Gegentheile müssen wir uns möglichst an ihre Werthe halten, weil das Grundgesetz der Constitution aller Turmaline auf diesen Werthen beruht. Wir möchten uns kaum getrauen, bei anderen Varietäten eine solche Zurückführung vorzunehmen, als bei denjenigen, wo in vorstehender Tabelle die *einfacheren* Verhältnisse bereits daneben gesetzt worden sind, indem wir es nur da leichter nehmen zu dürfen glaubten, wo diese Basen $\dot{R}$ in sehr *geringer* Quantität auftreten, und daher schon kleine Fehler der Analysen einen grossen Einfluss auf die Zahlenverhältnisse ausüben.

Wenn wir also berechtigt, ja, wenn wir verpflichtet sind, den vorstehenden Zahlenverhältnissen eine grosse Genauigkeit zuzuerkennen, so ergiebt sich, dass zwischen den beiden *extremen* Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 15 eine grosse Menge von *mittleren* Verhältnissen vorkommt, welche zwar zum *kleinern* Theile durch *einfache* Zahlen ausgedrückt werden können, zum *grössern* Theile aber eine solche Reduction *nicht* zulassen. Den beiden extremen Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 15 entsprechen aber die beiden oben aufgestellten speciellen Formeln $2\dddot{\bar{\mathrm{R}}}\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}_2\ddot{\mathrm{Si}}$ und $5\dddot{\bar{\mathrm{R}}}\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}$.

Versuchen wir es nun, die den übrigen *einfachen* Zahlenverhältnissen entsprechende chemische Constitution, nach Anleitung der generellen Formel $m\dddot{\bar{\mathrm{R}}}\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}}^n$, darzustellen, so erhalten wir, vermöge des Gesetzes $m = 8n - 3$,

für das Verhältniss 1 : 4, $m = \frac{4}{3}$ und $n = \frac{13}{24}$
„ „ „ 1 : 5, $m = \frac{5}{3}$ und $n = \frac{7}{12}$
„ „ „ 1 : 6, $m = 2$ und $n = \frac{5}{8}$
„ „ „ 1 : 7, $m = \frac{7}{3}$ und $n = \frac{2}{3}$
„ „ „ 1 : 8, $m = \frac{8}{3}$ und $n = \frac{17}{24}$
„ „ „ 1 : 9, $m = 3$ und $n = \frac{3}{4}$
„ „ „ 1 : 10, $m = \frac{10}{3}$ und $n = \frac{19}{24}$,

von welchen Zahlen doch in der That nur wenige zu ansprechenden Formeln führen würden.

Bedenkt man aber, wie zwischen diesen *einfachen* Verhältnissen noch so viele *andere* Verhältnisse liegen, dass es fast den Anschein gewinnt, als könnte zwischen 1 : 3 und 1 : 15 fast *jedes* beliebige mittlere Verhältniss vorkommen, so möchte man wohl den Gedanken aufgeben, für jede *einzelne* Turmalin-Varietät eine *besondere* Formel hinzustellen; vielmehr wird man es für zweckmässiger erachten, die Sache so aufzufassen, dass es *zwei* Normal-Varietäten des Turmalins, oder zweierlei verschiedene Turmalin-*Substanzen* giebt, welche den Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 15 entsprechen, und dass alle übrigen Varietäten als blosse *Gemische* dieser beiden Normal-Varietäten in *schwankenden* und *unbestimmten* Verhältnissen zu betrachten sind.

Nennen wir, der leichteren Uebersicht wegen,

die Turmalinsubstanz $2\dddot{\bar{\mathrm{R}}}\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}_2\ddot{\mathrm{Si}} = t$
„ „ „ $5\dddot{\bar{\mathrm{R}}}\ddot{\mathrm{Si}} + \dot{\mathrm{R}}\ddot{\mathrm{Si}} = t'$,

so stellen t und t′ zwei, durch das Rammelsberg'sche Gesetz auf das Innigste *verschwisterte*, und kraft desselben Gesetzes *isomorphe* Verbindungen dar, welche sich in ganz beliebigen Verhältnissen vermischen können, ohne dass dadurch weder dem Isomorphismus, noch auch jenem Gesetze der geringste Eintrag geschieht. Denn gesetzt, ein solches Gemisch bestehe aus $xt + yt'$, so wird in selbigem der Sauerstoffgehalt sämmtlicher Basen:

$$8x + 16y = 4\,(2x + 4y),$$

und der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure:

$$6x + 12y = 3\,(2x + 4y),$$

also das Grundverhältniss 4 : 3 in keiner Weise alterirt, während sich das Sauerstoffverhältniss der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ wie

$$2x + y : 6x + 15y$$

herausstellt. Setzt man dieses Verhältniss $= 1 : p$, was immer gestattet ist, so wird

$$(2p - 6)\,x = (15 - p)\,y,$$

woraus sich in jedem besonderen Falle die Zahlen x und y, d. h. die quantitativen Verhältnisse berechnen lassen, in welchen die *erste* Turmalinsubstanz und die *zweite* Turmalinsubstanz mit einander verbunden sind.

Für die von Rammelsberg analysirte Varietät No. 3 ist z. B. das Sauerstoffverhältniss der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R} = 1 : 4$; folglich wird

$$2x = 11y, \text{ oder}$$
$$x : y = 11 : 2,$$

und diese Varietät entspricht daher der Zusammensetzung $11t + 2t'$.

In der von Rammelsberg analysirten Varietät No. 10 ist das Sauerstoffverhältniss der beiderlei Basen $= 1 : 5$; folglich wird

$$4x = 10y, \text{ oder}$$
$$x : y = 5 : 2,$$

d. h. *diese* Varietät besteht aus $5t + 2t'$. Die Varietät, in welcher das Sauerstoffverhältniss der beiderlei Basen $= 1 : 7$ wäre, würde genau aus *gleichen* Antheilen beider Turmalinsubstanzen bestehen.

Natürlich kann bei diesen Betrachtungen die besondere *qualitative* Zusammensetzung nicht zugleich mit erfasst werden,

weil solche von dem wechselnden Auftreten bald *dieser* bald *jener* isomorphen Bestandtheile abhängt, durch deren Verschiedenheiten sich auch die Differenzen des specifischen Gewichtes und mancher anderen physischen Eigenschaften hauptsächlich bestimmen. Die von Rammelsberg gebildeten 5 Gruppen beruhen theils auf wirklich stöchiometrischen, theils auf bloss qualitativen Verschiedenheiten der Zusammensetzung, und ihr Werth kann durch die hier versuchte Betrachtung in keiner Weise beeinträchtigt werden. Nur möchte eine *scharfe Abgränzung* dieser Gruppen, und eine *gesonderte Darstellung* derselben durch eben so viele stöchiometrische Formeln von unserem Gesichtspunkte aus *nicht* mit Consequenz durchzuführen sein. Da diese Gruppen mit auf die Sauerstoffverhältnisse der Basen $\dot{R}$ und $\ddot{R}$ gegründet wurden, welche (auch nach Ausschluss der Borsäure) ausserordentlich schwankend sind, so dürfte wohl der Zuverlässigkeit der Analysen zu nahe getreten werden, wenn man diese Verhältnisse insgesammt auf die einfachen Verhältnisse 1 : 3, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 9 und 1 : 12 zurückzuführen versucht, indem man sich z. B. erlaubt, Verhältnisse wie 1 : 2,25 oder 1 : 3,34 = 1 : 3 zu setzen. So vortreffliche Analysen scheinen denn doch eine *genauere* Berücksichtigung ihrer *Zahlen* zu verdienen, als sie ihnen bei *solchen* Abrundungen zu Theil wird.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass die hier versuchte Interpretation der Turmalin-Analysen sehr nahe mit demjenigen Verhältnisse zusammenhängt, welches Hermann unter dem Namen der *Heteromerie* eingeführt hat. Denn in der That ist es eine Art von Heteromerie, welche für die meisten Turmaline besteht. Allein die beiden heteromeren und isomorphen Substanzen sind durch ein *gemeinsames* chemisches *Grundgesetz* an einander *gekettet*, und in *unbestimmten* Verhältnissen mit einander *verbunden*. In *solcher* Weise dürfte der Begriff der Heteromerie wohl auch bei manchen anderen Mineralspecies seine Verwirklichung gefunden haben.*) Dass übrigens die Frage

*) Es scheint nämlich in allen Fällen der Heteromerie ein allgemeines *stöchiometrisches Gesetz* zu Grunde zu liegen, durch welches, wie in vorliegendem Falle durch das Rammelsberg'sche Gesetz, die verschiedenen Formeln an einander gekettet sind. Diess dürfte sich z. B. für die *Glimmer* bestätigen. Setzt man nämlich

nach der eigentlichen Zusammensetzung der *Kieselsäure* auf eine, der hier befolgten Ansicht *günstige* Weise beantwortet wird, diess dürfte aus den für den Axinit und die Turmaline aufgestellten Formeln hinreichend hervorgehen.

---

# LVIII.

## Ueber das Verfahren, das Arsen als Chlorarsen von organischen Substanzen abzuscheiden.

Von

*G. J. van Kerckhoff.*

Als besonderen Abdruck aus den Berichten der Academie der Wissenschaften zu Wien 1851, hat Herr Dr. Schneider einen Aufsatz veröffentlicht über ein neues Verfahren bei der Abscheidung des Arsens aus organischen Substanzen. Einen Auszug dieser Notiz enthält die März-Nummer von Poggendorff's Annalen.

Die von Herrn Schneider vorgeschlagene Methode beruht auf der Eigenschaft der arsenigen Säure, sich bei Gegenwart von Chlormetallen und Schwefelsäure in Chlorarsen zu verwandeln, welches durch Destillation getrennt und dessen Bildung durch Anwesenheit organischer Stoffe nicht verhindert wird.

---

den Sauerstoff der Kieselsäure $= s$

„ „ der Basen $\dddot{R} = r$

„ „ der Basen $\dot{R} = \rho$

so ist in den meisten Kali- und Lithionglimmern

$$s = r + 3\rho,$$

worauf sich die generelle Formel $m\dddot{R}\dddot{S}i + \dot{R}\dddot{S}i^n$ gründen lässt, in welcher die beiden Zahlen $m$ und $n$ nach der Bedingungsgleichung $n = \frac{m+3}{2}$ von einander abhängig sind. Eben so gilt für die meisten Magnesiaglimmer das Gesetz $s = r + \rho$,

Ein ganz ähnliches Verfahren zur Ausmittlung des Arsens ist von Hrn. Andr. Fyfe (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 55 S. 103) angegeben worden. Es unterscheidet sich nur dadurch, dass die arsenhaltige organische Materie zuerst mit Schwefelsäure vermischt, und das Chlornatrium allmählig zugesetzt wird, während Herr Schneider die Schwefelsäure zu der mit Kochsalz vermischten Substanz zufliessen lässt.

Ich wurde vor Kurzem durch eine gerichtlich-chemische Untersuchung, die ich mit Hrn. Apotheker van Ankum anstellte, und wobei wir, nach dem etwas modificirten Verfahren von Fresenius, die unzweideutige Gegenwart von Arsen darthun konnten, veranlasst, die Methode des Dr. Schneider einer Prüfung zu unterwerfen. Diese, gemeinschaftlich mit Herrn von Ankum angestellten Versuche haben keineswegs zu Resultaten geführt, die der angegebenen Methode günstig sind. Da nun eine neue, als richtig angepriesene Methode, wenn sie keine grössere Schärfe und Empfindlichkeit darbietet, nicht einer schon bekannten und vielfach erprobten vorgezogen werden soll, scheint es zur Beurtheilung derselben nicht unzweckmässig, die Ergebnisse unserer Versuche mitzutheilen.

Es ist einleuchtend, dass die relative Menge der angewandten Substanzen einen Einfluss auf die Bildung des Chlorarsens ausüben kann, da es bekannt ist, dass sich zwar aus arseniger Säure, Chlornatrium und Schwefelsäure, Chlorarsen darstellen lässt, aber auch, dass dieser letztere Körper sich mit Wasser wieder in arsenige Säure und Salzsäure umsetzt. Es wurden daher mehrere Versuche angestellt, wobei die Verhältnisse der angewandten Substanzen verschieden waren, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht. — Wir bemerken zuvor, dass die Reinheit der von uns gebrauchten Reagentien eigens dazu dargethan war.

I. 0,050 Grm. gepulverter arseniger Säure wurden, ohne Zusatz von organischer Substanz, mit 30 Grm. destillirtem Wasser und 1 Grm. gepulvertem Kochsalz in eine hohe gläserne Retorte zusammengebracht und mit 3 Grm. concentrirter Schwefelsäure vermischt; der Inhalt der in einem Sandbade erhitzten Retorte wurde während anderthalb Stunden im Sieden erhalten; es waren ungefähr $^3/_5$ des Gesammtvolumens in die kalt gehaltene und mit

einer in ein Becherglas mündenden Röhre versehene Vorlage übergegangen.

Das Destillat, der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas während mehrerer Stunden ausgesetzt, gab einen sehr geringen gelben Niederschlag, der abfiltrirt und in Ammon gelöst wurde; diese alkalische Flüssigkeit wurde bei sehr gelinder Wärme nicht ganz bis zur Trockne eingedampft, der Rest mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und nachher unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure bis zur Austreibung der Salpetersäure erhitzt. Die so erhaltene Flüssigkeit gab im Marsh'schen Apparat einen schwachen metallisch glänzenden Arsenring.

Der klare, flüssige Rückstand in der Retorte wurde nun ebenfalls dem Schwefelwasserstoffstrome ausgesetzt und gab unmittelbar bei den ersten Gasblasen einen gelben Niederschlag, der bedeutend zunahm und, gesammelt, gewaschen und getrocknet, 0,061 Grm. wog. Diese 0,061 Grm. $AsS_3$ stellen 0,049 $AsO_3$ vor. Es hatte also die Hauptmenge des Arsens der Umwandlung in Chlorarsen widerstanden.

II. 0,050 Grm. gepulverter arseniger Säure wurden in wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst und in eine Retorte gebracht, in welcher sich bereits 100 Grm. feingeschnittenen Herzens und 1 Grm. Kochsalz befanden, das Ganze darauf mit Wasser bedeckt (also mit einer grösseren Menge als beim ersten Versuch) und 3 Grm. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Nach einstündigem Kochen waren 36 Grm. Destillat übergegangen, welches durch einen zweistündigen Strom von Schwefelwasserstoffgas weder getrübt noch gelb gefärbt wurde.

Den Rückstand in der Retorte behandelten wir mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bis zur Entfärbung, dampften die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Austreibung der flüchtigen Chlorverbindungen ab, und unterwarfen sie der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wodurch gleich anfangs ein starker gelber Niederschlag entstand, der, wie beim ersten Versuch, in oxydirten Zustand übergeführt, mit salpetersaurem Silberoxyd und durch den Marsh'schen Apparat die Reactionen des Arsens lieferte.

III. Nun wurden 0,250 Grm. arseniger Säure auf dieselbe Weise wie beim zweiten Versuch, mit 80 Grm. Lungen, 15 Grm. Kochsalz und 12 Grm. concentrirter Schwefelsäure zusammenge-

bracht, nachdem die drei ersteren Substanzen mit einer sie nicht ganz bedeckenden Menge Wasser übergossen waren. — 30 Grm. des Destillats, welche nach 3/4 Stunde Kochen übergegangen waren, gaben mit Schwefelwasserstoffgas einen hellgelben Niederschlag, der durch Cyankalium und Natron als Schwefelarsen erkannt wurde.

Zu der in der Retorte gebliebenen Masse wurden 15 Grm. Kochsalz und 16 Grm. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, und die Mischung während zwei Stunden im Kochen erhalten. Die übergegangene Flüssigkeit, im Gewichte 65 Grm., erwies sich stark arsenhaltig.

Der Inhalt der Retorte bestand, nachdem er erkaltet war, aus einer harten, beinahe trocknen und schwarzen Masse, welche nicht herausgeschafft werden konnte, und desshalb in der Retorte selbst durch chlorsaures Kali, unter Zusatz der nothwendigen Menge Salzsäure, behandelt wurde. In der dadurch erhaltenen und filtrirten Flüssigkeit brachte ein sechsstündiger Strom von Schwefelwasserstoff einen bedeutenden Niederschlag hervor; dieser war so stark arsenhaltig, dass er, nach gehöriger Umsetzung in arsenige Säure, nebst anderen Reactionen einen sehr starken Arsenanflug im Marsh'schen Apparat und viele Flecken auf Porzellan hervorbrachte.

IV. 0,050 Grm. arseniger Säure, 80 Grm. Leber, 80 Grm. Kochsalz und 66 Grm. concentrirte Schwefelsäure, ohne den geringsten Zusatz von Wasser, allmählig erwärmt und während 1½ Stunden im kochenden Aufwallen erhalten, lieferten ein farbloses Destillat, welches alsbald durch die ersten Gasblasen Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von der gelben Farbe des Schwefelarsens absetzte. Nach vollständiger Fällung auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wog dieser Niederschlag 0,050, correspondirend mit 0,040 arseniger Säure. Es waren also 4/5 der gebrauchten Arsenverbindung ins Destillat übergegangen.

Die rückständige Masse, auf gleiche Weise wie bei den vorigen Versuchen behandelt, zeigte im Marsh'schen Appatat einen bedeutenden Arsengehalt.

V. Wir haben endlich die Methode des Herrn Schneider noch geprüft mit einem Theile desselben Kinder-Cadavers, in dessen verschiedenen Organen wir die Gegenwart des Arsens

bereits dargethan hatten. Ein Viertel des Darmkanals wurde dazu abgesondert, mit 40 Grm. Chlornatrium und 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte während $^3/_4$ Stunden gekocht, und das dabei übergegangene Destillat mehrere Stunden lang einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der, behandelt wie beim ersten Versuch, im Marsh'schen Apparate einen höchst unbedeutenden, schwer zu unterscheidenden Anflug in der Röhre gab, jedenfalls zu gering um etwa eine weitere Reaction möglich zu machen. Dagegen wurde aus dem Retorten-Inhalte, nachdem er mit chlorsaurem Kali unter Zusatz von Salzsäure behandelt war, auf die vorher angegebene Weise ein eben so starker Arsenring und gleich viele Flecken auf Porzellan erhalten wie bei der früheren Untersuchung.

Unsere Versuche weichen bedeutend von denen des Herrn Schneider ab. Wir haben allerdings gefunden, dass, bei geringem Wasserzusatz, bei Uebermaass von Chlornatrium und Schwefelsäure, ein Theil des Arsens sich als Chlorarsen verflüchtigt, aber es bleibt selbst nach 2 bis 3 stündigem Kochen immer noch Arsen im Rückstande der Destillation. Hr. Schneider hat dagegen angegeben, dass aus einem Gemenge von 80 Grm. Muskelfleisch, Leber und Milz und 2,46 Grm. Kochsalz, welches mit einem gleichen Volum Wasser übergossen und mit Schwefelsäure versetzt war, die bedeutende Quantität von 0,246 Grm. arseniger Säure nach $^3/_4$ Stunden ganz ins Destillat übergegangen war. Er hat aber dabei nichts Näheres bemerkt über die Weise, auf welche der Rückstand auf Arsen geprüft wurde. Die Vorschrift lautet wohl, dass man destilliren soll bis zum Punkte wo das Destillat keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff hervorbringt, doch darin liegt der Beweis nicht, dass der Rückstand arsenfrei sei.

Bei Gegenwart einer sehr geringen Quantität arseniger Säure in feuchten und zum Theil flüssigen organischen Substanzen ist das neue Verfahren wohl noch weniger zweckmässig, wie aus dem 5. Versuch hervorgeht.

Es kann indessen sein, dass bei oft wiederholtem Zusatz von Kochsalz und Schwefelsäure, nachdem die Hauptmenge des Wassers abdestillirt ist, das Arsen ganz in die Vorlage übergeht,

Dann aber verknüpft sich die Operation mit bedeutenden praktischen Schwierigkeiten.

Das Verfahren der Herren Schneider und Fyfe scheint, unseren Versuchen zu Folge, nicht geeignet, die bekannten Methoden zur Auffindung des Arsens, namentlich die von Fresenius und von Babo angegebene, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen verdrängen zu können.

---

# LIX.

# Ueber die Amylonbläschen des Weizenkorns. *)

Von

*O. Maschke.*

(Den 21. Mai 1852 in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen.)

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Bei einer mikroskopischen Untersuchung des keimenden Weizens wurde meine Aufmerksamkeit auf die sonderbare Beschaffenheit der Stärkekügelchen gelenkt, die in mir die Vorstellung von mehr oder minder zerstörten membranösen Bläschen hervorrief.

War jene Vorstellung richtig, so mussten diese Rudimente auch die bekannte Reaction auf Cellulose zeigen, nämlich das Blauwerden durch Befeuchten mit einer Jodlösung und nachherigem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

---

*) Die mikroskopischen Untersuchungen sind mit einem höchst ausgezeichneten Instrumente von Plössl angestellt, das mir Hr. Geh. Rath Mitscherlich mit grösster Liberalität zur Disposition stellte.

Die benutzte Vergrösserung war:

Ocular No. 2. } 112 fach; nach der Jacquin'schen
Objective 4, 5, 6 } Methode bestimmt.

Hinsichtlich der Zeichnungen bemerke ich, dass die Figuren 4—10 von dem Zeichenlehrer Hrn. Schmidt, die übrigen aber von mir aus freier Hand angefertigt worden sind.

In der That trat diese Reaction auf eine so ausgezeichnete Weise ein, mit Beibehaltung aller scharfen Umrisse des Objectes, dass an dem Vorhandensein eines aus Cellulose bestehenden, das Amylon umhüllenden Schlauches oder Bläschens kaum zu zweifeln war; doch war es immer wünschenswerth, auch auf anderm Wege dieses Resultat zu bestätigen, und den Schleier, der uns so lange die eigentliche Beschaffenheit der Stärkekügelchen verbarg, wo möglich nach allen Seiten hin zu lüften.

Die mikroskopische Untersuchung der Weizenstärke wird durch die unendliche Grösseverschiedenheit der einzelnen Stärkekügelchen bedeutend erschwert, indem die kleinern die grössern umgeben und zum Theil bedecken; man hat aber in der Operation des Schlemmens ein einfaches und sehr gutes Mittel sich Körnchen von demselben Durchmesser und ziemlicher Grösse zu verschaffen.

Ich übergehe hier die Beschreibung der Weizenstärke im natürlichen Zustande und verweise in dieser Hinsicht auf die frühern Arbeiten der Naturforscher *); das jedoch muss ich hinzufügen, dass sehr viele dieser linsenförmigen Körnchen ein Ansehen, wie Fig. 1, 2, 3 zeigen. Nach sorgfältigen Beobachtungen bei der geschlemmten sowohl, wie ungeschlemmten Stärke halte ich dafür, dass jenes zellige, oder vielmehr grubige Ansehen durch äussere Eindrücke der kleineren Stärkekörnchen hervorgebracht wird.

Um nun über die Structurverhältnisse der Weizenstärke Aufschluss zu erhalten, so erhitzte ich geschlemmte Stärke mit einer

---

*) Die mir bekannt gewordene Literatur über Amylon ist folgende:
Poggendorff's Annalen. Fritsche Bd. 32. S. 129.
dto. „ „ Bd. 37. S. 114.
Schleiden, Grundzüge der wissensch. Botanik. Bd. 1. S. 176.
Berg, pharmaceutische Botanik. Bd. 2. S. 473.
Bischoff, über die Stärke von Sarsaparilla und Hedychium in d. botanischen Zeitung. 1844.
J. Münter, über d. Stärke von Gloriosa u. Nuphar } botan. Zeitung 1845.
K. Müller, über Bildung des Amylons } botan. Zeitung 1845.
H. v. Mohl, Schriften botanischen Inhalts. Einige Beobachtungen über die blaue Färbung der Zellmembran durch Jod. S. 335.
Mulder, physiologische Chemie. Bd. 1. S. 214.
Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie. Bd. 1. S. 328.

hinreichenden Menge Wassers unter stetem Umrühren mit einem Thermometer bis zum Kochen, doch so, dass ich bei 40, 50, 60, 70, 100° kleine Quantitäten abgoss und zur Untersuchung bei Seite stellte.

Die Stärkebläschen, welche vorher nur dann und wann, oder nur bei sehr guter Beleuchtung Ringe, ähnlich denen bei der Kartoffelstärke, sehen liessen, zeigten bei 40° und besonders bei 50° jene Ringe auf das schönste und deutlichste Fig. 4, 5. Es wechseln dunkle und helle, etwas breitere Ringe ab, oft in so grosser Anzahl und so gedrängt, dass es schwer hält, ihre Zahl zu bestimmen. Bei 60° sieht man bei vielen Stärkebläschen, indem eine Ausdehnung stattgefunden hat, statt jener zusammenhängenden Ringe, Kreise kleiner Körnchen, namentlich in der Mitte der Bläschen, auftreten: Fig. 6, 7; bei andern, die etwas stärker erhitzt werden, ist von den kleinen Körnchen wieder nichts zu sehen, dafür aber treten jetzt von den anfänglich so vielen Kreisen 3—5 recht deutlich hervor, wenn die Beleuchtung nur günstig ist. Fig. 8.

Ist die Temperatur bis 65°—70° *) gestiegen, so bemerkt man, dass durch das Aufquellen der Stärkebläschen ein Zerreissen stattgefunden hat und zwar in solcher Weise, wie etwa ein Schlauch durch Vergrösserung seines Inhalts aufplatzen würde; zuweilen bemerkt man neben und darunter liegend 3—4 Ränder solcher kreisförmigen Risse Fig. 9; die Durchsichtigkeit hindert jedoch zu bedeutend an genauerm Beobachten, und selbst ein Zusatz von geringen Mengen Jodlösung verhilft zu keiner deutlichen Vorstellung. **)

---

*) Es ist wohl kaum zu erwähnen nöthig, dass nicht alle Stärkekörnchen die beschriebenen Veränderungen genau bei den angegebenen Temperaturgraden zeigen; es hängt dieses zum grössten Theil davon ab, ob die Flüssigkeit während des Erwärmens gut oder schlecht umgerührt worden; im Allgemeinen erhielt ich aber bei jenen Temperaturen die schönsten Objecte.

Ich habe daher auch ohne Weiteres in einem Porzellannapf die Stärke mit der gehörigen Menge Wasser unter Umrühren erwärmt d. h. mit so viel Wasser, dass der sich später bildende Kleister dünnflüssig genug war.

**) Weiter unten wird gezeigt, dass eine in Wasser lösliche Modification des Amylon existire; wird eine solche Lösung mit festem Jod versetzt, so löst sich ein Theil desselben unter tiefer Bläuung der Flüs-

Die Stärke endlich, welche noch mehr und bis zum Kochen erhitzt worden, erscheint in eben der unregelmässigen Form, wie etwa ein zusammengefallener, faltiger Schlauch. Beim Befeuchten mit Jodlösung tritt hier aber eine höchst merkwürdige Erscheinung auf; das Mikroskop zeigt nämlich, dass nicht die ganze Masse blau gefärbt ist, sondern dass in einer blauen und wie es scheint körnigen Masse braun gefärbte, hin und her gewundene Schläuche liegen. Fig. 10.

Zum Gelingen dieser Reaction ist es nöthig, nur wenige Gran Stärke auf eine bedeutende Quantität Wasser zu nehmen.

Fügt man zu dem mit Jod befeuchteten Objecte ausserdem etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färben sich endlich auch die braunen Schläuche blau. Da aber diese Reactionen nur der Cellulose zukommen, so steht auch unwiderleglich fest, dass die Stärke von Cellulose umhüllt ist.

Die Erscheinungen, welche die Stärke beim Erhitzen mit Wasser zeigt: das Auftreten der Ringe, der kleinen Körnchen, der kreisförmigen neben und unter einander befindlichen Risse, lassen jedoch noch einige Schritte weiter thun. Das Räthselhafte dieser Erscheinungen verschwindet nämlich, wenn man annimmt, dass jene Stärkekörnchen *aus 3—5 in einander befindlichen Bläschen* bestehen, und *dass zwischen diesen das Amylon zum grössern Theile im körnigen Zustande abgesondert sei*; dann hätte das Auftreten und Verschwinden so vieler Ringe in dem Aufquellen des ringförmig abgesonderten, körnigen Amylons seinen Grund, und jene 3—5 zarten Kreise, die zuletzt übrig bleiben, sowie die kreisförmigen Risse verdankten ihr Dasein den in einander befindlichen Bläschen.

---

sigkeit auf; fügt man nun zu einer derartigen Lösung von Jodamylon Jodkalium hinzu, so scheidet sich sehr bald das Jodamylon als intensiv blauer Niederschlag ab (der sich wieder in Wasser löst, sobald man ihn gehörig ausgewaschen.)

Da man jetzt aber in der Regel zum Erkennen des Amylons unter dem Mikroskope eine Lösung von Jod in Jodkalium anwendet, so geht daraus hervor, wie schon desshalb die Objecte ihre Durchsichtigkeit verlieren müssen.

Beiläufig erwähne ich, dass vielleicht obiges Verhalten des Jodamylons gegen Jodkalium dazu dienen dürfte, endlich über die Zusammensetzung des erstern bestimmten Aufschluss zu erhalten.

Lange habe ich vergeblich gesucht mit aller Schärfe die Existenz der eingeschachtelten Bläschen darzuthun, endlich gelang es aber durch folgenden höchst einfachen Versuch: Man befeuchtet nämlich auf einem Glasplättchen geschlemmte Stärkebläschen mit wenig Wasser und so wenig Jodlösung, dass die Bläschen selbst einige Zeit nach dem Befeuchten nicht tief gefärbt erscheinen, dann legt man das Deckgläschen darüber, und bringt an eine Seite desselben einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. *) Die Einwirkung der Säure ist momentan, man muss daher mit dem Beobachten sofort beginnen. Man sieht wie sich die schmutzig violette Farbe der Stärkebläschen in eine gelbbraune umwandelt, wie sich der Umfang derselben schlauchartig erweitert, Fig. 11, 12; das Bläschen färbt sich im Ausdehnen bläulich Fig. 13, man sieht in diesem ein zweites, drittes, oder mehrere in einander befindliche Bläschen auftreten, die alle blau gefärbt erscheinen Fig. 14, bis endlich in dem letzten, also innersten der Inhalt von schwach gelblicher Farbe unregelmässig angefressen längere Zeit der Einwirkung der Säure widersteht, Fig. 15; zuletzt verschwindet er entweder unter Erweiterung des umhüllenden innersten Bläschens vollständig Fig. 16, oder aber das innerste Bläschen und damit die übrigen zerplatzen an einer Stelle und der Inhalt wird unter sichtbarem Zusammenziehen der Bläschen (wie es die Beschaffenheit einer Membran nothwendig erfordert) herausgepresst; man sieht hernach zuweilen ganz deutlich den erzeugten Riss Fig. 17.

Ein Druck auf das Deckglas kann gleichfalls zum Beweise für das Vorhandensein der schachtelförmigen Bläschen *) dienen,

---

*) Ich benutzte Schwefelsäure von 1,78, also das dritte Hydrat $\dot{H}_2\dddot{S}$; siehe Mitscherlich, Bd. 1. Abthlg. 2. S. 33.

Die Einwirkung ändert sich hinsichtlich der Schnelligkeit und der Farbenfolge in etwas, wenn man das Verhältniss von Jod und Schwefelsäure zur Stärke und zum Wasser abändert; doch bedarf es nur geringer Uebung nach den obigen Angaben, um Objecte zu erhalten, die der Beobachtung recht günstig sind.

*) Bei den andern Stärkesorten existirt ein ganz ähnliches Verhältniss; so unterwarf ich einer beiläufigen Untersuchung: Sagomehl, afrikanisches und ostindisches Arrow-Root, Tapioca, Amylum von Curcuma, Hedychium, Gloriosa, Sarsaparilla, Solanum etc., die ich alle der Güte des Herrn Dr. Berg verdanke.

denn häufig findet man dann Objecte, deren Bläschen, an einer Stelle mit scharfem, klaffendem Riss aufgesprungen, ihren durch die Schwefelsäure zum Theil verflüssigten Inhalt ausströmen liessen. Dieser Inhalt hat dann ebenfalls eine blaue Farbe; woher dieses rührt, soll weiter unten gezeigt werden.

Um nun zu ermitteln, woher die übrigen Ringe ihren Ursprung verdanken, die, zwischen jenen Bläschen, anfangs zusammenhängend erscheinen, stärker erhitzt in der Regel Kreise von Körnchen darstellen und endlich verschwinden: erwärmte ich Kartoffelstärke *) mit einer hinreichenden Menge Wasser bis zu 65°, also bis ungefähr zu der Temperatur, wobei die Bläschen zerplatzen; das Ganze wurde mit soviel Wasser verdünnt, dass eine recht dünnflüssige Masse entstand, und sodann zum Absetzen bei einer Temperatur von 30—40° bei Seite gestellt. Nach zwölf Stunden wurde die ziemlich klare Flüssigkeit vermittelst eines Hebers abgezogen und filtrirt, was ohne alle Schwierigkeit geschah. Die nun vollkommen klare Flüssigkeit prüfte ich zuförderst mit Jodlösung, wodurch eine sehr intensiv blaue Färbung eintrat; Zusatz von einem gleichen Volumen absoluten Alkohols erzeugte eine weisse starke Trübung, die allmählich verschwand, indem sich ein flockiger, weisser Niederschlag zu Boden senkte.

Die Flüssigkeit zeigte *bei 14,°6 ein spec. Gew. von 1,001,*

---

*) Es wurde Kartoffelstärke gewählt, weil, wie es sich herausstellte, in der Weizenstärke Dextrin enthalten ist; das Dextrin ist wohl jedenfalls erst durch die Gewinnungsweise, bei der Trennung des Klebers, aus dem Amylon entstanden.

Dass dieses Dextrin nur zwischen den äussersten Bläschen befindlich ist, geht aus folgendem Versuche hervor: zerreibt man in einem Mörser trockne Weizenstärke *mässig,* fügt dann kaltes Wasser hinzu und filtrirt, so zeigt das Filtrat nur sehr wenig Amylon, im Verhältniss aber viel Dextrin; es entsteht nämlich auf Zusatz von Jodlösung eine violette bis rothbraune Färbung, und auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd und einem Ueberschuss von Kali eine bläuliche Flüssigkeit; wird diese erhitzt, so scheidet sich beim Beginn des Kochens $\dot{C}u$ ab.

Zerreibt man dagegen die Weizenstärke *anhaltender,* so zeigt das Filtrat jetzt viel Amylon und im Verhältniss wenig Dextrin.

Am sichersten gelingt durch Kupfervitriol der Nachweis von Dextrin in einer Amylonlösung, wenn man zuförderst einige Tropfen der Kalilauge hinzufügt und dann so viel der verdünnten Kupfervitriollösung, als noch die Flüssigkeit beim Umschütteln klar wird etc.

*und drehte, obgleich keine Spur von Dextrin zugegen war, die Polarisationsebene 1° nach Rechts*; es war also unzweifelhaft eine Lösung von Amylon.

Als ein Theil der Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft wurde, bildete sich eine Haut, und als sie völlig eingetrocknet war, erschien der Rückstand in dünnen Schichten gelblich durchsichtig; in Wasser quoll er auf und wurde so weiss und undurchsichtig, wie geronnenes Eiweiss; die davon abgegossene Flüssigkeit hatte sehr wenig Amylon aufgelöst und zeigte daher mit Jod nur eine schwach blaue Färbung; wurde aber noch einige Mal kaltes Wasser aufgegossen, so entstand in der Flüssigkeit auf Zusatz von Jod auch *nicht die leiseste Bläuung*. Kochte man dagegen den weissen Körper mit Wasser, so löste sich unstreitbar etwas auf, denn mochte man das kochende Wasser auch noch so oft erneuern, so brachte Jodlösung in der Flüssigkeit eine blaue, wenn auch *sehr geringe* Färbung hervor.

Befeuchtete man die weisse Substanz selbst mit Jodlösung, so färbte sie sich fast schwarz; in ganz dünnen Schichten aber bemerkte man unter dem Mikroskope zuerst eine schmutzig blaue Farbe, die bei mehr Jod in eine rothbraune überging; brachte man hierzu concentrirte Schwefelsäure, so entstand eine ähnliche Reaction, wie bei der Cellulose d. h. die Substanz wurde himmelblau gefärbt; *nur fand der bedeutende Unterschied statt, dass sie sich beim Blauwerden sofort verflüssigte.* In Kalilauge löste sie sich, namentlich beim Erwärmen sehr leicht auf; die einzelnen Stückchen nahmen dann zuförderst wieder eine völlig durchsichtige Beschaffenheit an, ähnlich, wie geronnenes Eiweiss, wenn es dem künstlichen Verdauungsprozess unterworfen wird. Die klare, wasserhelle Lösung dreht, *obgleich kein Dextrin vorhanden ist, die Polarisationsebene um mehre Grade nach Rechts* *); Jod erzeugt, in hinreichender Menge zugesetzt, eine intensiv blaue Färbung; schwefelsaures Kupfer bildet den bekannten blauen Niederschlag, der beim Kochen seine Farbe nicht verändert. Wird die alkalische Lösung mittelst einer Säure z. B. Essigsäure neutralisirt, so bleibt sie anfangs klar, nach

*) Die Angabe von Zahlenwerthen, sowie ein genaueres Studium der Eigenschaften der beiden Amylon-Modificationen muss ich aus Mangel an Musse späterer Zeit aufbewahren.

einigen Stunden hat sich aber fast alles Amylon als weisser Niederschlag abgesondert.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass eine in kaltem Wasser *lösliche* und *unlösliche* *) Modification des Amylon existire, von denen die letzte durch Lösungsmittel, wie z. B. Kalilauge, oder kochendes Wasser in die erste und umgekehrt die erste durch Abdampfen etc. in die letzte übergeführt werden kann.

In den Stärkebläschen präexistiren diese Modificationen **); denn zerreibt man sie und rührt sie mit einer hinreichenden

---

*) In welchem Zusammenhange dieses unlösliche Amylon mit dem Amyloid Schleidens und mit der Moosstärke steht, wäre noch zu erforschen.

**) Nachträglich machte ich die Bemerkung, dass eine völlig klare Auflösung der löslichen Modification des Amylons nach 6—8 Tagen sich trübt und schwach sauer reagirt; das Absetzen des weissen flockigen Niederschlages nimmt zu, bis endlich Jod in der Flüssigkeit fast gar keine Bläuung hervorbringt. Der Niederschlag ist die unlösliche Modification des Amylons.

Nach diesem Verhalten war es nöthig noch einen andern Beweis für die Präexistenz beider Modificationen in den Amylonbläschen zu führen; der folgende dürfte schlagend genug sein:

Uebergiesst man nämlich einen Ueberschuss von Stärkekleister mit kaltem Wasser, so muss die entstehende Auflösung eine bestimmte Quantität des löslichen Amylons enthalten; würde man nun die *Hälfte* des vorhin angewandten Stärkekleisters mit *derselben Menge* Wasser übergiessen, so müsste — vorausgesetzt, dass in den Bläschen nur lösliches Amylon und dass *Kleister* noch immer in *hinreichender Menge* vorhanden ist — die abfiltrirte Auflösung ebenfalls *dieselbe Quantität Amylon, wie vorhin*, enthalten. Es ist aber klar, dass, wenn die Lösung im letztern Falle nur die *Hälfte* gelöst enthält, obgleich im Absatze durch Kali und Jod noch eine bedeutende Menge Amylon nachzuweisen ist, in den Amylonbläschen eine gewisse Quantität von *löslichem* und *unlöslichem* Amylon enthalten sein muss.

Demgemäss wurde 1 Gewichtstheil Kartoffelstärke mit 16 Th. Wasser übergossen und bis 75° unter stetem Umrühren erhitzt.

Von diesem Kleister wurde

a) 1 Th. mit 8 Th. Wasser
b) ½ „ „ 8 „ „ übergossen,

und mehrere Stunden unter öfterm Umrühren stehen gelassen; dann wurde filtrirt und eine genau abgewogene Quantität der Lösung unter der Luftpumpe verdampft.

Menge *kalten* Wassers an, so erhält man eine Amylonlösung; im andern Falle kann man die Stärke von der löslichen Modification durch Ausziehen mit Wasser so befreien, dass die darüber stehende Flüssigkeit mit Jod auch nicht die geringste Bläuung giebt, während der Absatz sich mit *hinreichender Menge* Jod intensiv violettbraun färbt, in Kalilauge gelöst aber damit eine intensiv blaue Flüssigkeit giebt, sich also in eben der Weise verhält, wie das durch Eindampfen gewonnene in kaltem Wasser unlösliche Amylon.

Beim Ausziehen der Stärkebläschen durch Wasser verfuhr ich, wie folgt: die Stärke wurde mit Wasser bis 65° erhitzt, dann mit einer beträchtlichen Menge Wasser von 30°—40° übergossen und zum Absetzen bei Seite gestellt. Das Absetzen geschah leicht und vollkommen; die klare Flüssigkeit wurde mit einem Heber abgenommen und durch eine neue Quantität warmen Wassers ersetzt; dieses wurde so oft wiederholt, bis nur eine geringe Bläuung mit Jod eintrat, dann wurde Wasser von gewöhnlicher Temperatur angewandt.

Die ausgezogenen Stärkebläschen lassen unter dem Mikroskope bei günstiger Beleuchtung ganz deutlich einen körnigen Inhalt erkennen; werden sie mit *wenig* Jodlösung befeuchtet, so erscheinen sie blau, ihr Inhalt lässt sich dann aber schwer erkennen, und durch Druck auch nicht leicht herauspressen, weil die Körnchen durch das lange Uebergiessen mit Wasser stark erweicht sind und daher den Bläschen adhäriren; zuweilen aber gelingt es dennoch ganz gut.

Meine Bemühungen das lösliche Amylon im festen Zustande darzustellen, sind bis jetzt vergeblich gewesen; wird nämlich die

---

Für 100 Th. der Lösung erhielt ich in zwei Versuchen:

| | | |
|---|---|---|
| I. | a) 0,112 | Rückstand |
| | b) 0,078 | „ |
| II. | a) 0,136 | „ |
| | b) 0,067 | „ |

Man sieht also, dass eine Verdünnung der Lösung stattgefunden hat und zwar in demselben Verhältniss, als Stärkekleister weniger genommen wurde; dennoch enthielt der Absatz sowohl in a), wie in b) eine sehr beträchtliche Menge Amylon, das sich mit Leichtigkeit in Kali löste und dann auf Zusatz einer hinreichenden Menge Jod eine 2—3 fache Menge Wasser, als vorhin angewandt worden, mit derselben Intensität färbte.

wässrige Stärkelösung bis zur Haut eingedämpft und dann mit $\frac{1}{2}$—1 Volumen absoluten Alkohols vermischt, so sondert sich zwar Amylon in weisser flockiger Beschaffenheit aus, doch nie ist es mir gelungen; die ganze Quantität desselben wieder in Wasser zu lösen; beim Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man eine schneeige Masse, die sich gegen Wasser ganz ähnlich verhält.

Es scheint also, als könnte das lösliche Amylon nur in Auflösung existiren. Im gelösten Zustande müsste es also auch in den Stärkebläschen enthalten sein; und in der That weiss man, welche bedeutende Quantität Wasser in der Stärke enthalten ist; ich erhielt in dem einen Falle, als ich Weizenstärke bei 100° trocknete 10,1 p. C. Verlust, in dem andern Falle, als ich Weizenstärke unter die Luftpumpe brachte 14,03 p. C. Verlust.

Mit Gewissheit ergiebt sich nun, dass *jene zahlreichen bald hellen, bald dunklen Ringe, welche zwischen den eingeschachtelten Bläschen liegen von verschiedenen Modificationen des Amylon herrühren, dass die hellen Ringe der unlöslichen Modification der Stärke angehören, die in dicht neben einander liegenden Körncken abgesondert ist, die dunklen Ringe aber der löslichen Modification, worin die erstern gleichsam eingebettet liegen.*

Was den sogenannten *Kern* der Stärkekügelchen anbetrifft, so lässt sich auch hierüber entscheiden und zwar nach jener Methode, die ich anwandte, um die Gegenwart der in einander befindlichen Bläschen darzuthun; am besten gelang mir die Beobachtung an dem Sagomehl und an dem ostindischen Arrow-Root. Da es nun hierbei nicht darauf ankommt, den ganzen Hergang der Einwirkung der Schwefeläure auf das Stärkekorn zu beobachten, so kann man sich mit aller Musse ein Kügelchen aussuchen, bei dem die Einwirkung schon bis zum innersten Bläschen vorgeschritten ist; man sieht dann das Amylon allmählich rings um den sogenannten Kern sich lösen, endlich wird an einer Stelle seines Umfangs die letzte Amylonschicht verflüssigt, es tritt dann eine Erscheinung ein, als schösse eine Flüssigkeit in einen leeren Raum, und kaum kann man jetzt die Stelle des Kerns in der noch übrig gebliebenen Masse erkennen, während sie früher fast so erschien, wie ein Luftbläschen. Kohlensäure oder gar atmosphärische Luft können aber in diesem Falle nicht

so momentan verschwinden; überdies hätte dann die Stärke auch unter der Luftpumpe ein anderes Verhalten zeigen müssen, da nach meinen Beobachtungen die Weizenstärke wenigstens nur undurchsichtiger wurde. Ein leerer Raum kann aber im Stärkebläschen offenbar nur durch Austrocknen einer Flüssigkeit entstanden sein; wir haben aber im Vorhergehenden gesehen, dass in der That Amylon im flüssigen Zustande vorhanden sein kann. Ich bin daher der Meinung, dass, je nach der Behandlung, welcher man die Stärke unterwirft, je nachdem man sie bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur trocknet, das was wir mit dem Worte „Kern, Kernpunkt" bezeichnen, *bald eine durch Austrocknen inhaltslose, bald eine mit Amylonflüssigkeit erfüllte, centrale Höhlung des innersten Bläschen sei.*

Schliesslich bemerke ich noch, dass, wenn man ungeschlemmte Weizenstärke bei recht günstiger Beleuchtung der Einwirkung von Jod und Schwefelsäure unterwirft, die kleinsten Körnchen in ihrem Innern gar keine Bläschen zeigen, wohl aber die etwas grössern, indem man bald eins, bald zwei derselben in zarten Linien erkennt.

Weitere Forschungen müssen nun herauszustellen suchen, ob die Bläschen *vor den Amylonschichten existiren,* indem die letztern durch die Lebensthätigkeit der erstern abgesondert werden, oder ob die innern Bläschen sich vermittelst des Amylons nach und nach aus dem *äussersten* gleichsam *herausbilden.*

---

# LX.

# Ueber den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker.

Von

***Michaelis.***

(Aus der Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie etc. mit spätern Zusätzen vom Verf. mitgetheilt.)

## *1. Ueber den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes.*

Der Güte des Herrn Geheimrath Mitscherlich verdanke ich schon seit langer Zeit die Bekanntschaft mit seinem Polarisationsinstrumente und der Art seines Verfahrens bei Anwendung desselben.

Dieser Apparat besteht aus zwei Nicol'schen Prismen, von denen das erste der Lampe zunächst stehende, auf der der Lampe abgewendeten Seite mit einem Linsenglase von kurzer Brennweite versehen ist und feststeht, während das zweite zunächst dem Auge befindliche gedreht werden kann und mit einer Vorrichtung versehen ist, die Grösse der Drehung nach Graden zu bestimmen.

Zwischen der Linse des ersten Prisma's und dem zweiten Prisma befindet sich eine 200 Millimeter lange Röhre, die herausgenommen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und in ihre vorige Lage wieder eingelegt werden kann.

Das Verfahren des Herrn Geheimrath Mitscherlich besteht nun darin, dass er, wenn er die 200 Millimeter lange Röhre mit einer Zuckerauflösung gefüllt in das Instrument eingelegt hat, das drehbare Prisma so lange rechts dreht, bis dass der Apparat die Farbe von halb violett, halb roth zeigt.

Bis zum Herbste 1850 sind alle Polarisationsbestimmungen, welche ich im Folgenden anführen werde, mit einem solchen Apparate ausgeführt, der von mir aus zwei Nicol'schen Pris-

men zusammengestellt war, welche ich zu diesem Zwecke von Hirschmann in Berlin angekauft hatte.

Vom Jahre 1850 ab habe ich mich zu diesen Bestimmungen nicht nur eines von F. M. Boettcher in Berlin, Karlsstrasse No. 5 a. angefertigten Mitscherlich'schen Polarisationsapparates bedient, sondern dabei auch ein von J. G. Greiner jun. in Berlin, Friedrichsgracht No. 49, angefertigtes Soleil'sches Instrument angewendet.

Das von Greiner angefertigte Soleil'sche Instrument ist für eine Auflösung von einem Theile Zucker in drei Theilen Wasser angefertigt, so dass eine solche Auflösung in diesem Instrumente 100 p. C. angiebt, wenn man das Instrument auf 0 p. C. stellt, die beiden prismatischen Bergkrystallplatten durch ein Triebwerk soweit übereinander verschiebt, bis dass die Farbe, welche in der linken Hälfte des Sehfeldes war, in der rechten Hälfte des Sehfeldes zum Vorschein kommt, während die Farbe, die in der rechten Hälfte des Sehfeldes war, in der linken Hälfte des Sehfeldes erscheint; dann aber die Platten in entgegengesetzter Richtung bewegt, bis die beiden Hälften des Sehfeldes gleich gefärbt erscheinen.

Eine Auflösung von einem Theile Zucker in drei Theilen Wasser hat nach Niemann bei $17^1/_2{}^0$ Celsius 1,1056 spec. Gewicht und polarisirt in einem Mitscherlich'schen Apparat 39° rechts. Bei einer solchen Auflösung sind demnach 39° rechts im Mitscherlich'schen Apparate gleich 100 p. C. nach Soleil.

Eine Auflösung von Zucker, die 15 p. C. Zucker enthält, hat nach Niemann bei $17^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirt im Soleil'schen Apparat 57,5 p. C. und im Mitscherlich'schen Apparate 23° rechts. Bei einer Auflösung von diesem spec. Gewicht sind demnach 57,5 p. C. Soleil oder 23° rechts Mitscherlich gleich 15 p. C. Zucker.

Mehrere Jahre hatte ich die Quantität des Zuckers im Rübensafte mit dem oben angegebenen Mitscherlich'schen Instrumente auf die Weise bestimmt, dass ich 400 Grm. Rübensaft in einem silbernen Kessel mit silbernem Löffel auf eben die Weise, wie es in den Fabriken geschieht, mit Kalk der Scheidung unterwarf, und die geschiedene Masse erkalten liess; hierauf zu derselben so lange Wasser setzte, bis das Gewicht der entstandenen Mischung gleich wurde dem Gewichte des in Arbeit ge-

nommenen Saftes und des zur Scheidung erforderlichen Kalkes, demnächst aber diess Gemisch auf ein Filter gab, zu dem Filtrate 50 p. C. Knochenkohle hinzusetzte, diese Mischung nach einiger Zeit wieder filtrirte, und die Temperatur, das spec. Gewicht und die Polarisation dieser Flüssigkeit bestimmte.

Durch einen Versuch hatte ich mich überzeugt, dass auf diese Weise in kürzerer Zeit dasselbe Resultat erhalten wird, als wenn man die geschiedene Saftmasse auf ein Filter bringt, auf dasselbe, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, so lange Wasser giesst, bis die filtrirte Flüssigkeit das Volum des in Arbeit genommenen Saftes hat; ferner dieser Flüssigkeit 50 p. C. Knochenkohle hinzufügt und aufs Neue die Mischung auf ein Filter bringt und so lange Wasser nachgiesst, bis das Volum des gewonnenen Filtrats dem Volum des in Arbeit genommenen Saftes entspricht.

Im Jahre 1848 theilte mir nun der Herr Geheimerath Mitscherlich noch ferner mit, dass sich die Quantität des Zuckers im Rübensafte sehr schnell durch Polarisation auf die Weise bestimmen liesse, dass man 100 Cubikcentimeter Rübensaft mit 10 C. C. Bleiessig vermische, die Mischung filtrire, die Drehung der vollkommen wasserhellen Flüssigkeit nach rechts ermittele und zu dem gefundenen Resultate den 10ten Theil desselben hinzurechne.

Diess Verfahren ist für die Rübenzuckerfabrication nicht bloss wegen der Kürze der Zeit, in welcher es ausgeführt werden kann, sondern hauptsächlich in anderer Beziehung von grossem Werthe.

Durch das Verfahren, welches ich vor der Mittheilung des Herrn Geheimerath Mitscherlich befolgte, wird offenbar nur der Zuckergehalt des geschiedenen Saftes ermittelt, so dass, wenn durch die Operation der Scheidung im Safte Zucker zerstört wird, im Safte mehr Zucker enthalten sein muss, als sich durch den Versuch ermitteln lässt. Bei dem Verfahren des Herrn Geheimerath Mitscherlich kann auf keine Weise an eine Zerstörung von Zucker gedacht werden; darum ist das von dem Herrn Geh. Mitscherlich angegebene Verfahren von grossem Werthe, weil durch dasselbe der wahre Zuckergehalt im ausgepressten Rübensafte ermittelt werden kann und weil nach dieser Ermittelung durch das von mir angewandte Verfahren nun ferner

ermittelt werden kann, ob und wie viel Zucker bei den jetzt üblichen Scheidungen verloren geht.

Nachdem ich nun auch bei dem Mitscherlich'schen Verfahren ermittelt hatte, dass 100 C. C. Saft, wenn sie mit 10 C. C. Bleiessig gemischt werden, eine Flüssigkeit geben, die dieselbe Polarisation zeigt, als eine Flüssigkeit, welche aus 100 C. C. desselben Rübensaftes und 10 C. C. Bleiessig dadurch erhalten wird, dass die Mischung auf ein Filter gegeben und auf das Filter so lange Wasser gegossen wird, bis die abgelaufene Flüssigkeit den Raum von 110 C. C. annimmt; so wurde zur Ermittelung, wie viel Zucker bei der Scheidung verloren gehe, das Verfahren des Herrn Geh. Mitscherlich genau so, wie er mir dasselbe mitgetheilt hatte, angenommen.

Bei einigen der aufzuführenden Versuche habe ich jedoch das Verhältniss des Zusatzes an Bleiessig in der Art abgeändert, dass ich auf 90 C. C. Saft 10 C. C. Bleiessig genommen habe, wobei dann der beobachteten Drehung $\frac{1}{9}$ derselben hinzugerechnet werden musste.

Am 22. September 1848 wurden 3 Rüben zerrieben und ausgepresst. Der ausgepresste Saft hatte bei $14\frac{1}{2}$° C. ein spec. Gewicht von 1,0575.

100 C. C. dieses Saftes gaben mit 10 C. C. Bleiessig vermischt, durchs Filtriren eine Flüssigkeit, die 12° r. polarisirte, welches durch Hinzurechnung des 10 Theiles dieser Drehung eine Polarisation des Saftes von 13,2° rechts giebt. 400 Grm. dieses Saftes wurden in einem silbernen Kessel mit rundem silbernen Löffel zum Umrühren versehen auf die Weise der Scheidung unterworfen, dass in den Saft von einer Kalkmilch aus einem Theile gebrannten Marmor und 4 Theilen Wasser so lange in kleinen Portionen gegeben wurde, bis der Saft nach dem Umrühren mit dem Löffel das Curcumapapier stark bräunte, worauf etwas des Saftes in dem Löffel vermittelst einer Spiritusflamme zum Aufkochen gebracht wurde, um nachzusehen, ob auch nach dieser Erhitzung eine starke Kalkhaut vorhanden wäre. War dies nicht der Fall, so wurde der Saft im Löffel in den Kessel zurückgegeben, der ganzen Saftmenge noch ferner Kalk zugesetzt, bis eine auf die angegebene Weise aus demselben genommene Probe eine starke Kalkhaut zeigte, wobei jedesmal der im Löffel aufgekochte Saft dem noch nicht aufgekochten beigemischt wurde.

Zur Erzeugung einer starken Kalkhaut waren bei dem heutigen Versuche 8 Grm. Kalkbrei nöthig; die Scheidung war daher mit 1,6 Grm. Kalk bewirkt worden.

Nachdem die geschiedene Masse erkaltet war, wurde ihr Gewicht durch Wasser auf 401,6 Grm. gebracht und die Mischung auf ein Filter gegeben, die durchgelaufene Flüssigkeit mit 50 Procent feingemahlener Knochenkohle sechs Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln in Berührung gesetzt und abermals filtrirt. Die gewonnene Flüssigkeit hatte bei $14^1/_2{}^0$ C. Temperatur ein specifisches Gewicht von 1,0405 und polarisirte 11° rechts.

Da bei diesem Versuche die geschiedene Flüssigkeit genau die Polarisation der mit $^1/_{10}$ Bleiessig versetzten Flüssigkeit hatte, so folgt aus demselben, dass durch die Scheidung der 11te Theil des Zuckers im Rübensafte zerstört worden war.

Am 25. September 1848 wurde dieser Versuch noch einmal wiederholt; der ausgepresste Saft hatte bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,0675. 100 C. C. Saft und 10 C. C. Bleiessig gaben gemischt und filtrirt eine Flüssigkeit, die 19° rechts polarisirte. Die Polarisation des Saftes, wenn zu jener Drehung der zehnte Theil hinzugerechnet wird, betrug demnach 20,9° rechts. 400 Grm. dieses Saftes wurden (indem aus Versehen bei der Scheidung etwas zu viel Kalk hinzugesetzt worden war) mit 10 Grm. Kalkmilch (= 2 Grm. Aetzkalk) geschieden. Nachdem die geschiedene Masse erkaltet war, wurde ihr Gewicht durch das Hinzusetzen von Wasser auf 402 Grm. gebracht und nun filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gewicht von 1,066; sie wurde, nachdem sie mit 50 p. C. feiner Knochenkohle 6 Stunden in Berührung gelassen war, filtrirt. Diese Flüssigkeit hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gewicht von 1,0595 und polarisirte 19° rechts. Es zeigte sich also auch in diesem Versuche, dass bei der Scheidung der 11te Theil des Zuckers des Rübensaftes eine Zerstörung erlitten hatte.

Wir wollen uns über den zweiten Versuch, bei welchem die angewendeten Rüben reifer gewesen waren, als im ersten Versuche, eine genauere Vorstellung zu machen suchen.

Nach Niemann enthält eine Zuckerauflösung von 1,060 spec. Gewicht bei $17^1/_2{}^0$ C. 15 p. C. Zucker. In dem vorstehenden Versuche hatten wir es bei der Polarisation mit einer

Auflösung zu thun, deren spec. Gewicht diesem spec. Gewichte sehr nahe kam. Eine Zuckerauflösung, die 15 p. C. Zucker enthält, polarisirt in dem Instrumente von Mitscherlich 23° rechts, in dem Soleil'schen Apparate 57,5 p. C. Nach dem Mitscherlich'schen Verfahren der Prüfung des gepressten Rübensaftes waren hiernach im untersuchten Rübensafte (da 23 : 20,9 = 15 : 13,63 sich verhalten) 13,63 p. C. Zucker, während der geschiedene Saft bei gleichem Volum (13 : 19 = 15 : 12,39) von den 13,63 p. C. Zucker nur noch 12,39 p. C. enthielt, so dass der Saft durch die Scheidung 1,24 p. C. vom Safte an Zucker verloren hatte.

Am 10. September 1850 wurden drei Rüben zerrieben und ausgepresst; der Saft hatte bei 14° C. 1,05804 spec. Gewicht. 100 C. C. wurden mit 10 C. C. Bleiessig gemischt, filtrirt. Das Filtrat polarisirte nach Soleil 39 p. C., Mitscherlich 15,66°. Rechnet man den 10ten Theil hierzu, so würde der Saft nach Soleil 42,9 p. C., Mitscherlich 17,23° polarisiren und darnach nach Soleil 11,19 p. C. Zucker, Mitscherlich 11,23 p. C. Zucker enthalten. Denn

$$57{,}5 : 15 = 42{,}9 : 11{,}19 \text{ und}$$
$$23 : 15 = 17{,}23 : 11{,}23.$$

500 Grm. Saft wurden mit 4 Grm. Aetzkalk bis auf 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das ursprüngliche Gewicht = 504 Grm. durch Zusatz von Wasser hergestellt, dann filtrirt. Das Filtriren ging weit langsamer, als bei einem durch Aufkochen geschiedenen Safte von Statten.

140 Grm. des Filtrats wurden mit 70 Grm. Knochenkohle versetzt und nach 2 Stunden filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 15° C. 1,05130 spec. Gewicht, polarisirte nach Soleil 39 p. C., Mitscherlich 15,66° rechts.

140 Grm. des geschiedenen Saftes wurden so lange mit Kohlensäure behandelt, bis der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst war. Die Flüssigkeit wurde jetzt aufgekocht und nach dem Erkalten durch Wasserzusatz wieder auf 140 Grm. gebracht.

Zu diesen 140 Grm. wurden 70 Grm. Knochenkohle gegeben und nach 2 Stunden filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 15° C. 1,0524 spec. Gewicht und polarisirte nach Soleil 39 p. C., Mitscherlich 15,66° rechts.

Hiernach enthielt die geschiedene Flüssigkeit sowohl nach der Behandlung mit Kohle, als mit Kohlensäure und Kohle nach Soleil

57,5 : 39 = 15 : 10,17,

nach Mitscherlich 23 : 15,66 = 15 : 10,21.

Wenn nun der gepresste Saft enthielt

nach Soleil 11,19 p. C., nach Mitscherlich 11,23 p. C.,

der geschiedene enthielt

nach Soleil 10,17 p. C., nach Mitscherlich 10,21 p. C.,

Rest 1,02, 1,02,

so ist nach beiden Bestimmungen durch die Scheidung von Rousseau von dem in 100 Theilen Saft enthaltenen Zucker der 11te Theil zerstört worden, oder mit andern Worten: 100 Theile Saft haben in diesem Versuche durch die Scheidung nach Rousseau 1,02 p. C. Zucker verloren.

Am 12. September 1850 wurden 3 Rüben zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 13⁰ 1,0669 spec. Gewicht.

100 C. C. Saft und 10 C. C. Bleiessig wurden gemischt und die Mischung filtrirt. Das Filtrat polarisirte nach Soleil 48 p. C., Mitscherlich 19⁰ rechts oder mit Hinzurechnung des 10ten Theils der gefundenen Polarisation nach S. 52,8 p. C., M. 20,9⁰ rechts.

Der Rübensaft enthielt hiernach nach

Soleil 57,5 : 52,8 = 15 : 13,77 p. C.,

Mitscherlich 23 : 20,9 = 15 : 13,63 p. C. Zucker.

500 Grm. Saft wurden mit 2 Grm. Kalk durch Aufkochen geschieden. Die Scheidung war nicht schön. Die geschiedene Masse wurde nach dem Erkalten auf 402 Grm. durch Wasserzusatz gebracht, jetzt filtrirt. 188,2 Grm. des filtrirten Saftes wurden mit 94,1 Grm. Knochenkohle gemischt, filtrirt.

Das Filtrat hatte bei 13⁰ C. 1,05930 spec. Gewicht und polarisirte nach Soleil 48 p. C., Mitscherlich 19⁰ rechts.

201 Grm. des geschiedenen Saftes wurden ferner so lange mit Kohlensäure behandelt, bis alles Gefällte wieder aufgelöst war. Die Flüssigkeit wurde jetzt aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 201 Grm. Gewicht gebracht, mit 100,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt.

Die Flüssigkeit hatte bei 13⁰ C. ein spec. Gewicht von 1,05970 und polarisirte nach Soleil 48 p. C., Mitscherlich 19⁰ rechts.

Der geschiedene Saft enthielt demnächst nach

Soleil 57,5 : 48 = 15 : 12,52 p. C. Zucker,
Mitscherlich 23 : 19 = 15 : 12,39 „ „

Hiernach waren in dem Rübensafte nach

| | Soleil | | Mitscherlich | |
|---|---|---|---|---|
| | 13,77 p. C., | | 14,63 p. C. Zucker, | |
| in d. geschiedenen | 12,52 „ | „ | 12,39 „ | „ |
| Rest | 1,25 „ | „ | 1,24 „ | „ |

Es waren also vom Safte gerechnet an Zucker bei dieser Scheidung nach dem S. Apparate 1,25% und nach dem M. Apparate 1,24% an Zucker verloren gegangen oder mit andern Worten, es hatte der Saft auch bei dieser Scheidung den 11ten Theil seines Zuckergehalts verloren. Es wurde hiernach durch die so eben beschriebenen beiden letzten Versuche nicht nur für die gewöhnliche Art der Scheidung das Resultat der ersten beiden im Jahre 1848 angestellten Versuche, dass nämlich bei dieser Scheidung der 11te Theil des im Safte befindlichen Zuckers verloren gehe, bestätigt, sondern auch für die Scheidung nach Rousseau nachgewiesen, dass auch bei dieser Art des Scheidens der 11te Theil des in dem Safte befindlichen Zuckers eine Zerstörung erleide. Ich bin bemüht gewesen, ein Scheidungsverfahren aufzufinden, bei dem ein Verlust von Zucker nicht stattfinden könne; mein neues mir patentirtes Verfahren gewährt ausser anderen Vortheilen hauptsächlich den, dass bei ihm, wenn mein Mittel bei der Scheidung angewendet wird, nicht ferner mehr bei der Scheidung von einem Verluste an Zucker die Rede sein kann.

## 2. *Ueber die Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkali's und des kohlensauren Kali's auf den Zucker.*

Um die Quelle aufzufinden, welche schon bei der Scheidung des Rübensaftes einen so bedeutenden Verlust an Zucker herbeiführt, wie er aus den Versuchen hervorgegangen war, welche ich zur Bestimmung dieses Verlustes angestellt hatte und um ferner auch über andere Erscheinungen, welche bei der Rübenzuckerfabrication vorkommen, Aufschluss zu erhalten, habe ich für nöthig gehalten, mich mit Versuchen über die Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkali's und des kohlensauren Kali's auf den Zucker zu beschäftigen. Diese Versuche wurden in der Art angestellt, dass ich mich zur Bestimmung der Einwirkung jener

Substanzen auf den Zucker ebenfalls der Lichtpolarisation bediente.

Meine Versuche sind nun folgende:

### *1. Einwirkung des Kalkes auf den Zucker.*

100 Grm. Zucker wurden in 200 Grm. Wasser aufgelöst. Zu dieser Auflösung wurden 4 Grm. gebrannter carrarischer Marmor gebracht, indem sie mit Wasser gelöscht durch Wasser in die Zuckerauflösung gespült wurden, bis dass zu diesem Verfahren 98 Grm. Wasser verwendet worden waren und das Gewicht der kalkhaltigen Zuckerauflösung 402 Grm. betrug. Die so gebildete kalkhaltige Zuckerauflösung war trübe; sie wurde unter fortwährendem Umrühren bis zu 70° R. erwärmt. Hierbei wurde die Auflösung klar und blieb es nach dem Erkalten.

Nachdem so viel Wasser hinzugefügt worden war, dass das Gewicht der Auflösung wieder 402 Grm. betrug, hatte die filtrirte Auflösung bei 17½° C. ein spec. Gew. von 1,1203 und polarisirte nach S. 95%, M. 37° rechts = 94,87% Zucker.

201 Grm. dieser Auflösung wurden mit Kohlensäure gefällt. Die Kohlensäure veränderte Anfangs die Flüssigkeit in der Art, dass sie einem Buchbinderkleister ähnlich sah. Durch längeres Hinzuströmen von Kohlensäure wurde die Masse wieder flüssig, bräunte endlich das Curcumapapier nicht mehr, sondern röthete das Lackmuspapier, wobei dann der Kalk sich wieder zu lösen anfing. Bei diesem Zeitpunkte wurde das Einströmen der Kohlensäure aufgehoben, die Flüssigkeit bis 70° R. erwärmt, nach dem Erkalten auf das Gewicht von 203,564 Grm. *) gebracht und nun filtrirt.

Das Filtrat hatte bei 17½° C. ein spec. Gew. von 1,10548 und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
4 Grm. gebrannter carrarischer Marmor,
298 Grm. Wasser

*) Die Vergrösserung des Gewichts entspringt aus dem Hinzutreten der Kohlensäure. Es hätte aber auch noch 1 Grm. Wasser mehr hinzugesetzt werden können, um in der Auflösung genau auf 100 Theile Zucker 200 Theile Wasser zu haben; ich habe jedoch diesen Zusatz unterlassen.

wurden, wie vorhin gemischt, unter fortwährendem Umrühren bis 70° R. erwärmt; hierauf wurde die Auflösung aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Wasser das Gewicht der Auflösung auf 402 Grm. gebracht. Etwas der Auflösung wurde filtrirt. Die filtrirte Auflösung hatte bei 14° C. 1,12120 spec. Gew. und erschien in der Polarisationsröhre gelblich gefärbt; ihre Polarisation betrug nach

S. 95%, M. 37° rechts = 94,87% Zucker.

284,35 Grm. wurden wie die vorige Flüssigkeit mit Kohlensäure gefällt, gekocht, nach dem Erkalten durch Wasser bis zu 286,563 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $14\frac{1}{2}$° C. 1,10735 spec. Gewicht, war in der Polarisationsröhre fast wasserhell und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4 Grm. gebrannter carrarischer Marmor

wurden wie früher gemischt, und bis 70° R. erwärmt, hierauf wurde die Flüssigkeit bis zu 83° R. eingekocht; die eingekochte Masse wurde in Wasser gelöst und durch Wasser auf 402 Grm. Gewicht gebracht.

Etwas dieser Auflösung wurde filtrirt. Das Filtrat hatte bei 15° C. 1,12085 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war das Filtrat unmerklich gelblich gefärbt und polarisirte nach

S. 95%, M. 37° rechts = 94,87% Zucker.

323,3 Grm. der unfiltrirten Flüssigkeit wurden mit Kohlensäure behandelt, bis der gebildete kohlensaure Kalk sich wieder zu lösen anfing. Hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht, zum Erkalten hingestellt und nach dem Erkalten durch Wasser auf 325,816 Grm. Gewicht gebracht. Filtrirt hatte die so gebildete Zuckerauflösung bei 15° C. 1,10675 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war ihre Farbe fast wasserhell. Sie polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4,2 Grm. gebrannter Marmor

wurden wie im vorigen Versuche behandelt und bis zu 94° R. eingekocht. Die eingekochte Masse wurde in Wasser gelöst und die Lösung durch Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

Etwas von dieser Flüssigkeit wurde filtrirt; die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $13\frac{1}{2}^0$ C. 1,1211 spec. Gew., in der Polarisationsröhre eine schwache gelbliche Farbe, und polarisirte nach

S. $94\frac{1}{2}\%$, M. $36\frac{3}{4}^0$ rechts = $94{,}2\%$ Zucker.

322,52 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt, bis der Niederschlag sich wieder aufzulösen schien; hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht und nach dem Erkalten durch Wasser auf 325,154 Grm. gebracht; hierauf wurde filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $13\frac{1}{2}^0$ C. 1,10695 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war sie fast wasserhell; sie polarisirte nach

S. $100\%$, M. $39^0$ rechts = $100\%$ Zucker,

298 Grm. Zucker,
4 Grm. Aetzkalk,
0,033 „ Eisenoxyd

wurden vorsichtig gemengt, indem das Eisenoxyd als Eisenoxyd-Hydrat dadurch in die Flüssigkeit gebracht wurde, dass eine Auflösung von Eisenchlorid, die durch Fällung mit Ammoniak 0,033 Grm. Eisenoxyd gegeben hätte, mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag zugleich mit dem Kalke in die Auflösung von 100 Grm. Zucker und 200 Grm. Wasser gespühlt wurde.

Das gebildete Gemisch wurde bis $70^0$ R. erwärmt; Kalk und Eisenoxyd lösten sich gänzlich auf.

Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der Auflösung auf 402,033 Grm. gebracht. Die Auflösung war gelblich gefärbt.

200,815 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, zum Erkalten hingestellt, auf 203,376 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit war ungefärbt, hatte bei $14{,}5^0$ C. 1,1045 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. $100\%$, M. $39^0$ rechts = $100\%$ Zucker.

200,815 Grm. der zuerst gebildeten Flüssigkeit wurden aufgekocht und dann wie die unaufgekochte Flüssigkeit behandelt; die gewonnene Flüssigkeit war wasserhell, hatte bei $14\frac{1}{2}^0$ C. 1,1045 spec. Gew. und polarisirte nach

S. $100\%$, M. $39^0$ rechts = $100\%$ Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4 Grm. Aetzkalk,
0,040 Grm. Eisenoxyd

wurden gemischt und das Gemisch bei 70° R. erwärmt. Die Flüssigkeit wurde in zwei gleiche Theile getheilt; der eine dieser Theile wurde sofort durch Kohlensäure gefällt, aufgekocht und durch Zusatz von Wasser auf 203,584 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit war wasserhell, hatte bei 16,5° C. 1,1058 spec. Gew. und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

Der zweite Theil dieser Flüssigkeit wurde aufgekocht und wie der erste Theil behandelt. Die gewonnene Flüssigkeit war wasserhell und hatte bei 16,5° C. 1,10595 spec. Gew. und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4 Grm. gebrannter Marmor

wurden vorsichtig gemischt und bis 95° R. eingekocht; bei dieser Temperatur entstanden bräunliche Stellen in der Masse, welche eine Zersetzung des Zuckers angaben.

Die vorstehenden Versuche lehren:

1) dass, wenn Kalk in eine verdünnte Zuckerauflösung gebracht wird, welche mehr Zucker enthält, als sich mit dem Kalke chemisch verbinden kann, (welches auf 1 Th. Kalk 6,08 Th. Zucker beträgt), dass dann der Zucker, welcher sich mit dem Kalke verbindet, einen Theil seiner Polarisationseigenschaften verliert, so dass von diesen 6,08 Th. 1,25 Th. zu polarisiren aufhören.

2) Wird der Kalk durch eine Säure neutralisirt, so kommen die Polarisationseigenschaften des Zuckers, welcher in der Verbindung mit dem Kalke gewesen war, wieder ganz zum Vorschein.

3) Dieselbe Erscheinung findet selbst dann statt, wenn der Kalk mit der Zuckerauflösung bis auf 94° R. eingekocht wurde.

4) Bei 95° R. treten Zersetzungen des Zuckers ein.

5) Die Gegenwart von Eisenoxyd ist ohne Einfluss auf diese Erscheinungen, und wird das in der Zuckerlösung bei Gegenwart von Kalk aufgelöste Eisenoxyd, wenn die Fällung des Kalkes mit Kohlensäure bewirkt wird, mit dem kohlensauren Kalke gefällt.

### 2. *Einwirkung des Aetzkali's auf den Zucker.*

Eine frisch bereitete Kalilauge, die ein spec. Gew. von 1,077 hatte und demnach 6,33% Kali enthielt, wurde zu folgenden Versuchen verwendet:

100 Grm. Kalilauge (deren Volum 92,85 betrug = 6,33 Gr. Aetzkali,
7,15 „ Wasser,
200,00 „ Wasser,
100,00 „ Zucker,
407,15 Grammen

wurden gemischt.

Bei 24° C. hatte die Auflösung 1,12290 spec. Gew. Sie polarisirte nach

S. 94%, M. 36° rechts = 92,31% Zucker.

96,45 Grm. dieser Auflösung wurden mit 3,953 Borsäure gemischt. Die Auflösung hatte bei 24° C. 1,1352 spec. Gew. und polarisirte nach

S. 92%, M. 34° rechts = 87,18% Zucker.

Der Rest der Auflösung wurde bis 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde diese Auflösung zu dem früheren Gewichte gebracht. Sie hatte in der Röhre eine bräunlich-gelbliche Färbung.

Bei 24° C. Temperatur hatte sie 1,1236 spec. Gew. und eine Polarisation nach

S. 94%, M. 35° rechts = 89,75% Zucker.

96,45 Grm. wurden mit 3,953 Grm. Borsäure versetzt. Bei 24° C. hatte die Auflösung 1,13514 spec. Gew. und eine Polarisation nach

S. 92%, M. 33° rechts = 84,61% Zucker.

100,000 Grm. Kalilauge,
7,15 „ Wasser,
200 „ Wasser und
100 „ Zucker

wurden gemischt und aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Wasser zu dem früheren Gewichte gebracht. In der Röhre zeigte die Flüssigkeit eine stärkere bräunlich-gelbe Färbung als die frühere.

80 Grm. wurden filtrirt. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit war bei 22° C. 1,1236; ihre Polarisation nach

S. 94%, M. $34^1/_2$° rechts = 88,46% Zucker.

96,45 Grm. der Auflösung wurden mit 3,953 Grm. Borsäure versetzt. Nachdem diese aufgelöst war, wurde filtrirt.

Die filtrirte Auflösung hatte bei 22° C. 1,13534 spec. Gew. und eine Polarisation nach

S. 92%, M. 32° rechts = 82,05% Zucker.

226,5 Grm. der ursprünglichen Flüssigkeit wurden gekocht, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 83° R. angenommen hatte; nachdem das Eingekochte nach dem Erkalten durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht worden war, wurden 128 Grm. dieser Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat hatte bei 22° C. ein spec. Gew. von 1,12394, war in der Polarisationsröhre so stark braungelb gefärbt, dass im S. Apparat die Verschiedenheit der Farben im Sehfelde sich bedeutend verminderte und im M. Apparate das Blau im Rothen kaum erkennbar war; ungeachtet dieser Uebelstände wurde die Polarisation im S. Apparate auf 92%, im M. Apparate auf 29° rechts = 74,36% Zucker bestimmt. Der Rest der filtrirten Flüssigkeit wurde über 50% Knochenkohle filtrirt. Die Flüssigkeit war bedeutend heller geworden und hatte bei 22° C. Temperatur ein spec. Gew. von 1,1175 und eine Polarisation nach

S. 91% Zucker,
M. 31° rechts = 79,48% Zucker.

96,45 Grm. der aus der eingekochten Masse gewonnenen Flüssigkeit wurden mit 3,953 Grm. Borsäure versetzt und nach dem Auflösen derselben filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 22° C. Temperatur ein spec. Gew. von 1,13544 und eine schwer zu erkennende Polarisation nach

S. 91%,
M. 30° rechts = 76,92% Zucker.

Der Rest dieser Flüssigkeit wurde ebenfalls über 50% Knochenkohle filtrirt. Diese filtrirte Flüssigkeit hatte bei 22° C. ein spec. Gew. von 1,1271 und eine Polarisation nach

S. 90%,
M. 32° rechts = 82,05 Procent Zucker.

25 Grm. Kalilauge,
51,787 Grm. Wasser

wurden gemischt und mit Kohlensäure behandelt. In dieser Flüssigkeit wurden 25 Grm. Zucker aufgelöst und durch Hinzufügung

von Wasser eine Auflösung gebildet, die 101,787 Grm. Gewicht hatte. Diese Auflösung hatte bei $17\frac{1}{2}^{0}$ C. ein spec. Gew. von 1,12945 und eine Polarisation nach

S. 100 Procent,
M. 39° rechts = 100 Procent Zucker.

25 Grm. Kalilauge,
51,787 Grm. Wasser,
25 „ Zucker

wurden, vorsichtig gemischt, bis auf 70° R. erwärmt; hierauf mit Kohlensäure behandelt und wieder bis 70° erwärmt. Diese Flüssigkeit wurde, nachdem sie erkaltet war, durch Wasser auf das Gewicht von 101,787 Grm. gebracht. Die so gebildete kalkhaltige Zuckerauflösung hatte bei $17\frac{1}{2}^{0}$ C. ein spec. Gew. von 1,12905, war in der Polarisationsröhre gelblich gefärbt und polarisirte nach

S. 97 Procent,
M. 38° rechts = 97,43 Proc. Zucker.

25 Grm. Kalilauge,
51,787 Grm. Wasser,
25 „ Zucker

wurden vorsichtig gemischt und aufgekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure neutralisirt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 101,787 Grm. gebracht, hierauf mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, zuletzt filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $17\frac{1}{2}^{0}$ C. 1,12765 spec. Gew., in der Polarisationsröhre eine gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 37,0° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

25 Grm. Kalilauge,
51,887 Grm. Wasser,
25,000 „ Zucker

wurden vorsichtig gemischt und bis zu 83° R. eingekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Kohlensäure versetzt, aufgekocht und das Gewicht der erkalteten Flüssigkeit durch Wasser auf 101,787 Grm. gebracht. Diese Flüssigkeit war noch gefärbter als die vorhergehende. Es wurden zu ihr 12,5 Grm. Knochenkohle gegeben und das Gemenge filtrirt.

Bei $17^{1}/_{2}{}^{0}$ C. hatte die filtrirte Flüssigkeit ein spec. Gew. von 1,12725 In der Polarisationsröhre war sie gelblich gefärbt und polarisirte

nach S. 96 Proc.,

nach M. $36^{1}/_{2}{}^{0}$ rechts = 93,59 Proc. Zucker.

Die Kalilauge, welche zu den vorstehenden Versuchen verwendet worden war, war verbraucht worden. Es wurde eine neue Kalilauge angefertigt. Ihr spec. Gew. betrug bei 17,5° C. 1,0581, enthielt demnach 4,52% Kali.

70,022 Grm. Kalilauge (= 3,165 Grm. Kali),
82,553 „ Wasser,
50,000 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst; hierauf bis auf 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht durch Wasser auf 203,575 Grm. gebracht und etwas davon filtrirt. Das Filtrat hatte bei 16,5° C. ein spec. Gew. von 1,12555; in der Polarisationsröhre erschien es bräunlich gelb gefärbt; es polarisirte nach

S. 94% Zucker,

M. 36° rechts = 92,31% Zucker.

101,787 Grm. der ursprünglichen Flüssigkeit wurden durch Kohlensäure neutralisirt, bis 70° R. erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 101,787 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

Diese Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. Temperatur ein spec. Gew. von 1,13230 und eine Polarisation nach

S. 98 Proc. Zucker,

M. 37,0° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

82,8 Grm. wurden über 10,35 Grm. Knochenkohle filtrirt. Die Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. ein spec. Gew. von 1,13075, erschien fast farblos in der Polarisationsröhre und polarisirte nach

S. 97 Proc. Zucker,

M. 38° rechts = 97,43 Proc. Zucker.

70,022 Grm. Kalilauge,
83,553 „ Wasser,
50,000 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst und aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde durch Wasser das Gewicht wieder zu 203,575 Grm. gebracht.

100,2 Grm. wurden mit 12,3 Grm. Knochenkohle gemischt, filtrirt. Die Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. 1,125 spec. Gew.;

sie hatte in der Polarisationsröhre eine bräunliche Färbung und polarisirte nach

S. 93 Proc. Zucker,

M. 35,5° rechts = 91,03 Proc. Zucker.

101,787 Grm. Zuckerlösung wurden mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 101,787 Grm. Gewicht gebracht, mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. 1,13080 spec. Gewicht, in der Polarisationsröhre eine schwach gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,

M. 37° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

70,022 Grm. Kalilauge,
83,553 „ Wasser,
50,000 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst und bis zu 83° R. eingekocht. Nach dem Erkalten wurde das Eingekochte durch Wasser wieder auf das Gewicht von 203,575 Grm. gebracht.

101,787 Grm. dieser Flüssigkeit wurden mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. Temperatur 1,1251 spec. Gew., in der Polarisationsröhre eine bräunliche Färbung und polarisirte nach

S. 92 Proc. Zucker,

M. 35° rechts = 89,74 Proc. Zucker.

101,787 Grm. der filtrirten Flüssigkeit wurden ferner mit Kohlensäure neutralisirt. Die Flüssigkeit wurde aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 101,787 Grm. Gew. gebracht, mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. 1,13095 spec. Gew. In der Polarisationsröhre hatte sie eine gelbliche Färbung. Ihre Polarisation betrug nach

S. 96 Proc. Zucker,

M. 36,5° rechts = 93,59 Proc. Zucker.

140,044 Grm. Kalilauge,
167,906 „ Wasser,
100,000 „ Zucker

wurden gemischt, bis 70° erwärmt und mit Wasser auf das frühere Gewicht gebracht. Etwas davon wurde filtrirt. Das Filtrat

hatte bei 13° C. ein spec. Gew. von 1,12230, erschien in der Polarisationsröhre bräunlich gelb und zeigte bei der Polarisation

nach S. 94 Proc. Zucker,

nach M. 36° rechts = 92,31 Proc. Zucker.

Der unfiltrirte Rest der vorigen Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gesättigt, bis 70° erwärmt und hierauf nach dem Erkalten auf sein früheres Gewicht gebracht. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit war bei 13° C. 1,12720.

In der Polarisationsröhre hatte die Flüssigkeit einen Schein ins Gelbliche. Ihre Polarisation betrug nach

S. 98 Proc. Zucker,

M. 37° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

200 Grm. der Flüssigkeit wurden mit 49,124 Grm. Knochenkohle gemengt, filtrirt. Bei 13° C. war das spec. Gew. dieser Flüssigkeit 1,12605. In der Polarisationsröhre war die Farbe der Flüssigkeit wasserhell. Die Polarisation betrug nach

S. 97 Proc. Zucker,

M. 38° rechts = 97,43 Proc. Zucker.

140,044 Grm. Kalilauge,

167,106 „ Wasser,

100,000 „ Zucker

wurden aufgelöst und aufgekocht. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht. Etwas davon filtrirt, hatte bei $13^1/_2$° C. 1,12230 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war die Farbe der Flüssigkeit bräunlich gelb. Die Polarisation betrug nach

S. 94 Proc. Zucker,

M. $34^1/_2$° rechts = 88,46 Proc. Zucker.

294 Grm. der unfiltrirten Flüssigkeit wurden mit Kohlensäure gesättigt, aufgekocht und nach dem Erkalten durch Wasserzusatz auf 294 Grm. Gewicht gebracht. Etwas dieser Flüssigkeit filtrirt, hatte bei $13^1/_2$° C. 1,12710 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war die Farbe der Flüssigkeit etwas weniger stark bräunlich gelb. Die Polarisation betrug nach

S. 97 Proc. Zucker,

M. 36° rechts = 92,31 Proc. Zucker.

200 Grm. der unfiltrirten Flüssigkeit wurden mit 49,124 Grm. feiner Knochenkohle gemengt, filtrirt. In der Polarisations-

röhre erschien die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt. Sie polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 37° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

75,000 Grm. Zucker,
24,733 „ Kalilauge, d. 1,484 G. Aetzkali enthielten,
400,782 „ Wasser,
1,618 „ gebrannter carrarischer Marmor

(in 500 Th. geschiedenen Rübensaftes sind Kalk und Kali, wenn statt des im Rübensafte auch enthaltenen Natrons ein Aequivalent Kali genommen wird, gewöhnlich in obigem Verhältnisse enthalten) wurden vorsichtig gemischt und aufgekocht. In die aufgekochte Flüssigkeit wurde Kohlensäure geleitet, bis der kohlensaure Kalk sich wieder zu lösen anfing; hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 504,083 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt. Das Filtrat hatte bei 21° C. 1,06425 spec. Gew., war in der Polarisationsröhre nur schwach gelblich gefärbt und polarisirte im Apparate von

S. 57 Proc. = 14,87 Proc. Zucker,
M. 22° rechts = 14,78 Proc. Zucker.

35,011 Grm. Kalilauge,
41,776 „ Wasser,
25,000 „ Zucker,
33,000 „ frisch gefälltes Eisenoxyd

wurden vorsichtig gemischt und bis zu 70° R. erwärmt. Das Eisenoxyd löste sich vollkommen auf. Die Auflösung hatte die dunkle Farbe einer essigsauren Eisenoxydauflösung; sie wurde mit Kohlensäure neutralisirt bis auf 70° R. erwärmt, nach dem Erkalten auf das frühere Gewicht gebracht, mit 25 Grm. Kohle versetzt, filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 18° C. 1,12435 spec. Gew.; in der Polarisationsröhre war ihre Farbe bräunlich gelb; sie polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 35° rechts = 89,74 Proc. Zucker.

35,011 Grm. Kalilauge,
41,776 „ Wasser,
25,000 „ Zucker,
00,033 „ Eisenoxyd

wurden vorsichtig gemischt und aufgekocht; diese Auflösung wurde mit Kohlensäure neutralisirt, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 101,820 Grm. gebracht und nun mit 25 Grm. Kohle versetzt, filtrirt. Die Farbe der Flüssigkeit war noch so dunkelbraun, dass an eine Polarisation nicht gedacht werden konnte. Sie wurde deshalb noch einmal mit 25 Grm. Kohle versetzt, filtrirt.

Die erhaltene Auflösung hatte bei $16\frac{1}{2}°$ C. 1,12120 spec. Gew.; ihre Farbe war in der Polarisationsröhre noch bräunlich gelb und ihre Polarisation nach

S. 96 Proc. Zucker,

M. 35° rechts = 89,74 Proc. Zucker.

Aus diesen Versuchen folgte, dass wenn Aetzkali in eine verdünnte Zuckerauflösung gebracht wird, welche mehr Zucker enthält, als sich mit dem Kali chemisch verbindet, welches für einen Theil Kali 5,422 Th. Zucker beträgt,

1) das Kali die Polarisation des mit ihm verbundenen Zuckers aufhebt und dass 1 Th. Kali die Polarisation verschwinden macht nach

   S. von 0,90 Th. Zucker,

   M. von 1,21 Th. Zucker;

2) wenn eine solche Auflösung bis 70° R. erwärmt worden ist, durch Neutralisation mit einer Säure nicht aller mit dem Kali verbundener Zucker seine Polarisationseigenschaften wiederbekommt.

   Auf 1 Theil Kali haben ihre Polarisationseigenschaften verloren nach

   S. 0,47 Th.,

   M. 0,40 Th. Zucker;

3) wenn die Auflösung aufgekocht worden ist, bei Neutralisation mit einer Säure auf 1 Th. Kali ihre Polarisationseigenschaft verloren haben nach

   S. 0,63 Th., nach

   M. 0,81 Th. Zucker;

4) ist die Lösung bis 83° R. eingekocht worden, nach der Neutralisation mit einer Säure, auf ein Theil Kali ihre Polarisationskraft verloren haben nach

   S. 0,63 Theile,

   M. 1,01 Th. Zucker;

5) die Einwirkung des Kali auf den Zucker durch die Gegenwart von Kalk nicht vermehrt wird;

6) ist Eisenoxyd bei dem Aetzkali in einer Zuckerauflösung, sich bei der Erwärmung bis 70° R. nach der Neutralisation mit einer Säure ein Verlust an polarisirendem Zucker auf 1 Th. Kali von

nach S. 0,63 Th.,

nach M. 1,62 Th. Zucker

zeigt.

7) Wenn Eisenoxyd bei der kalihaltigen Zuckerauflösung ist und diese aufgekocht wird, dass dann nach der Neutralisation mit einer Säure der Verlust an polarisirendem Zucker für 1 Theil Kali

nach S. 0,63 Th.,

nach M. 1,62 Th. beträgt.

Ausserdem hatte sich aus den Versuchen ergeben:

8) Borsäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur zu schwach, um den Zucker aus der Verbindung mit dem Kali abzuscheiden.

9) In Betreff der Polarisationsinstrumente von S. und M., dass, um mit diesen Instrumenten richtige Resultate zu erhalten, eine vollkommen wasserhelle Beschaffenheit der zu polarisirenden Flüssigkeit erfordert werde. Ist die zu polarisirende Flüssigkeit gefärbt, so zeigt das S. Instrument bei dem von mir befolgten Verfahren es anzuwenden, mehr Zucker an, als in der Flüssigkeit enthalten ist, das Instrument von M. weniger. Bei schwach gefärbten Flüssigkeiten mag das Mittel des nach beiden Instrumenten gefundenen Gehalts der Wahrheit am nächsten kommen. Zum Gebrauch für Fabrikanten empfiehlt sich seiner Einfachheit und Wohlfeilheit wegen das Instrument von M. Ein solches Instrument kostet 24 Rthr., während der Preis eines S. Instrumentes 105 Rthlr. beträgt.

Dagegen ist es nicht zu leugnen, dass bei ungefärbten Flüssigkeiten die Grösse der Polarisation wohl schärfer mit dem Instrumente von S., als mit dem von M. bestimmt werden kann; daher möchte auch für genaue Untersuchungen der gleichzeitige Gebrauch beider Instrumente zu empfehlen sein.

*3. Einwirkung des kohlensauren Kali's auf den Zucker.*

297,774 Grm. Wasser,
5,000 „ kohlensaures Kali,
100,0 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst. 50 Grm. dieser Auflösung wurden filtrirt. Die filtrirte Auflösung hatte bei $12^1/_2{}^0$ C. 1,11845 spec. Gew., war in der Röhre wasserhell und polarisirte nach

S. 100 Proc. Zucker,
M. $39^0$ rechts = 100 Proc. Zucker.

Der Rest der Flüssigkeit wurde bis $70^0$ R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde er durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht und 50 Grm. davon filtrirt. Bei $13^1/_2{}^0$ C. hatte die Flüssigkeit 1,11830 spec. Gew.; in der Polarisationsröhre eine schwach gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 100 Proc. Zucker,
M. $39^0$ rechts = 100 Proc. Zucker.

Die noch vorhandene unfiltrirte Flüssigkeit wurde aufgekocht. Nach dem Erkalten durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht, hatte etwas von dieser Flüssigkeit filtrirt bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,11830 spec. Gew., erschien in der Röhre etwas stärker gelblich gefärbt, als die vorhergehende Flüssigkeit und zeigte eine Polarisation nach

S. $99^1/_2$ Proc. Zucker,
M. $38^1/_2{}^0$ rechts = 98,72 Proc. Zucker.

Der Rest der vorhergehenden Flüssigkeit wurde bei $83^0$ R. eingekocht. Nachdem das frühere Gewicht durch Wasser hergestellt worden war, wurde etwas der Auflösung filtrirt.

Bei $13^1/_2{}^0$ C. hatte die filtrirte Auflösung 1,11835 spec. Gewicht. In der Polarisationsröhre war ihre Farbe stark gelb; sie polarisirte nach

S. 100 Proc. Zucker,
M. $38^0$ rechts = 97,43 Proc. Zucker.

141,21 Grm. wurden mit 10 Proc. feiner Knochenkohle gemengt, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,11755 spec. Gew. In der Polarisationsröhre hatte sie eine schwach gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 99 Proc. Zucker,
M. $38^1/_4{}^0$ rechts = 98,07 Proc. Zucker.

5,000 Grm. kohlensaures Kali,
297,724 „ Wasser und
100,000 „ Zucker

wurden aufgelöst und bis zu 95° R. eingekocht. Nachdem die Flüssigkeit auf das frühere Gewicht durch das Hinzusetzen von Wasser gebracht worden war, hatte sie bei 13½° C. 1,11770 spec. Gewicht, war in der Röhre bräunlich gelb und polarisirte nach

S. 99 p. C. Zucker,
M. 37° rechts = 94,87 p. C. Zucker.

250 Grm. wurden über 10 p. C. Knochenkohle filtrirt. Diese Flüssigkeit hatte bei 13½° C. 1,11630 spec. Gewicht. In der Polarisationsröhre erschien sie gelblich gefärbt und polarisirte nach

S. 98 p. C. Zucker,
M. 38° rechts = 97,43 p. C. Zucker.

Mit beiden Flüssigkeiten, mit der nicht über Kohle filtrirten und mit der über Kohle filtrirten, wurden noch folgende Versuche angestellt:

105 Grm. der nicht über Kohle filtrirten Flüssigkeit wurden mit Alkohol und Weinsteinsäure gefällt; der Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali wog 3,367 Grm.; er hätte 3,547 Grm. betragen sollen:

156 Grm. der über Kohle filtrirten Flüssigkeit wurden eben so behandelt. Das gewonnene saure weinsteinsaure Kali wog 4,824 Grm. Nach der im vorigen Versuche gewonnenen Quantität an saurem weinsteinsauren Kali hätten 5,002 Grm. gewonnen werden sollen, es fehlten 0,178 Grm. Diese sind = 0,070 Grm. kohlensaurem Kali, welche durch 15,6 Grm. Knochenkohle aus der Auflösung fortgenommen waren, so dass 100 Theile Knochenkohle 0,45 Theile kohlensaures Kali aufnehmen.

Diese Versuche lehrten:

dass das kohlensaure Kali in einer Zuckerauflösung von 80° R. Zucker zerstöre, also nachtheiliger auf den Zucker wirke, als der Aetzkalk, dass aber seine zerstörenden Eigenschaften geringer seien, als die des Aetzkalis, da die zerstörenden Eigenschaften von 1 Theil kohlensauren Kalis

bei 80° R.

nach S. 0,1 p. C. Zucker,
nach M. 0,25 p. C. Zucker,

bei 83° R.

nach S. 0,200 p. C. Zucker,
nach M. 0,386 p. C. Zucker,

bei 95° R.

nach S. 0,4 p. C. Zucker,
nach M. 0,51 p. C. Zucker

betragen.

*Folgerungen aus diesen Resultaten für die Zuckerindustrie.*

1) Von mehreren Raffinadeuren wird Rohrübenzucker nach den Ergebnissen einer Prüfung desselben durch Lichtpolarisation gekauft. Hierbei hat man gefunden, dass im Vacuum verarbeiteter Rohrübenzucker oft schlechter polarisirte, als Rohrübenzucker, welcher in offenen Pfannen verkocht wurde. Aus den vorstehenden Versuchen ist der Grund zu dieser Erscheinung leicht einzusehen. Durch das Einkochen im Vacuum kann Rübenrohzucker leichter unzersetzten Zuckerkalk enthalten, als Rübenrohzucker, welcher in offenen Pfannen eingekocht wurde. Da nun der Kalk die Polarisation des Zuckers verringert, so kann oft ein im Vacuum eingekochter Rübenrohzucker weniger polarisiren, als Rübenrohzucker, welcher in offenen Pfannen eingekocht wurde, ohne doch einen geringern Zuckergehalt zu haben. Zu einer richtigen Prüfung des Rübenrohzuckers auf seinen Zukkergehalt ist nicht nur die Entfärbung seiner Auflösung, sondern auch die Entfernung seines Kalkes aus dieser Auflösung erforderlich. Die Entfernung des Kalkes lässt sich durch Anwendung der Kohlensäure oder zugleich mit der Entfärbung durch Anwendung von 50—100 p. C. feiner Knochenkohle bewirken.

2) Knochenkohle nimmt aus einer Auflösung von Zucker und kohlensaurem Kali letzteres auf, und zwar nehmen 100 Theile Knochenkohle 0,45 Theile hohlensaures Kali auf.

3) Merkwürdig ist, dass alle angestellten Versuche dafür sprechen, dass nie Zucker von der Kohle aufgenommen wurde.

4) Der Verlust an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes scheint aus dem Freiwerden der Alkalien durch die Scheidung und aus dem Vorhandensein von Eisen und Mangansalzen im Safte zu entspringen.

---

# LXI.

## Versuche zur Begründung des ihm patentirten Verfahrens, anlangend die Beseitigung des Verlustes an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes und die Gewinnung einer reineren Zuckermasse aus demselben.

Von

*Michaelis* in Magdeburg.

Schon im Jahre 1843, nachdem ich das Patent behufs der Anwendung der Kohlensäure erhalten hatte, hatte ich mir vorgenommen, um eine genaue Einsicht in die Erscheinungen zu erlangen, welche die Zuckerfabrication aus Rüben begleiten, Versuche zur Ermittlung der Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkalis und des kohlensauren Kalis auf den Zucker anzustellen. Noch mehr Veranlassung musste ich zu diesen Versuchen in den Resultaten finden, welche ich am 22. und 25. September 1848 über die Verluste bei der Scheidung erhalten hatte. Nichtsdestoweniger blieben jene Versuche unausgeführt, weil ich zu eben diesem Zwecke auch eine genaue Kenntniss der Bestandtheile der Runkelrübe für nothwendig gehalten und desshalb schon im Jahre 1844 eine Analyse dieser Rübe angefangen hatte, die mich gerade damals fast ausschliesslich beschäftigte.

Durch diese Untersuchung hatten sich mir bis zum Herbste 1849 als Bestandtheile des Saftes der Runkelrübe herausgestellt:

| | |
|---|---|
| 1. Farbstoff, | 5. Zucker, |
| 2. Eiweiss, | 6. Chlor, |
| 3. Pectin, | 7. Phosphorsäure, |
| 4. Pectase, | 8. Kieselsäure, |

9. Oxalsäure,
10. Citronensäure,
11. Parapectinsäure,*)
12. Metapectinsäure,
13. Extractivstoff,
14. Eisen.
15. Mangan,
16. Magnesia,
17. Kalk,
18. Kali,
19. Natron.**)

Als mir nun im Herbste 1849 vom Verfahren Melsens versichert wurde, dass bei diesem Verfahren der Rübensaft beim Verkochen nicht nur nicht braun werde, sondern auch bis zuletzt krystallisirbare Produkte liefere, und ich zufolge dieser Versicherung von dem Verfahren Melsens annahm, dass bei demselben der Rübensaft sich desshalb nicht braun färbe, weil der Zusatz des sauren schwefligsauren Kalkes das Auftreten freier Alkalien verhindere und dadurch Zersetzungen gewisser Bestandtheile des Rübensaftes und des Zuckers verhüte, welche die Färbung des Saftes zur Folge hätten: so wurde Melsens Verfahren Veranlassung, dass ich die früher beschlossenen Versuche über die Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkalis und des kohlensauren Kalis auf den Zucker nun wirklich anstellte.

Diese Versuche sind bereits von mir veröffentlicht worden; ihre Resultate aber mussten mich nothwendig veranlassen, auch darüber Versuche anzustellen: ob sich die Alkalien des Rübensaftes nicht schon bei der Scheidung durch Zusatz einer Säure unschädlich machen liessen. Zu diesem Zwecke schien mir unter allen Säuren nur die Chlorwasserstoffsäure geeignet, weil das Chlor derselben mit den Alkalien zu Chlorverbindungen wird, welche Verbindungen ihr Chlor an den Kalk auf keine Weise abtreten.

Um hierüber jedoch in Beziehung auf den Zucker Gewissheit zu haben, wurden folgende Versuche angestellt:

| | | |
|---|---|---|
| 100 | Grm. | Zucker, |
| 4 | „ | gebrannter Marmor, |
| 5,301 | „ | Chlorcalcium, |
| 295,274 | „ | Wasser |

---

*) Ob die hier aufgeführte Parapectinsäure Parapectinsäure sei, oder eine ihr ähnliche Säure, in welchem Falle ich sie Runkelrübensäure nennen würde, darüber zu entscheiden bin ich noch mit Versuchen beschäftigt.

**) S. d. Nachschrift zu dieser Abhandlung.

wurden vorsichtig gemischt, unter fortwährendem Umrühren bis 70° R. erwärmt; hierauf bis zu 93° R. eingekocht.

Das Eingekochte wurde in Wasser gelöst, diese Auflösung durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht, filtrirt. Das Filtrat erschien in der Polarisationsröhre gelblich gefärbt, hatte bei

13° C.
1,1301 spec. Gewicht

und polarisirte im Apparate von Mitscherlich 36,5° rechts.

281,240 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt. Nach der Fällung wurde die Flüssigkeit aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 283,416 Grm. gebracht, filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit hatte bei

13° C.
1,11645 spec. Gewicht,

war in der Polarisationsröhre fast wasserhell und polarisirte im Apparate von M. 39° rechts, zeigte also die Polarisation einer Auflösung von 1 Theile Zucker in 3 Theilen Wasser. Aus diesem Versuche geht hervor, dass eine Auflösung von Zucker, Aetzkalk und Chlorkalium im Wasser, wenn sie gekocht wird, ebensowenig Zersetzungen erleidet, wie eine Auflösung von Aetzkalk, Zucker und Wasser, wenn diese gekocht wird.

Nach dieser Erfahrung wurde am 11. Januar 1850 zu Versuchen mit Rübensaft geschritten. Bei diesen Versuchen bin ich davon ausgegangen, dass bei Anwendung von etwa 10 p. C. Knochenkohle aus Rübensaft ein guter Hutzucker vorzugsweise dann gewonnen wird, wenn der Saft nach der Scheidung mit dem in ihm zurückbleibenden freien Kalke und den freien Alkalien eine Zeit lang gekocht und erst hierauf mit Kohlensäure neutralisirt wird. Demgemäss richtete ich meine Versuche zunächst mit dahin, zu ermitteln, ob durch Kochen eines mit der nöthigen Menge Salzsäurezusatz geschiedenen Saftes mit dem in ihm verbleibenden freien Aetzkalk in diesem Safte die zur Gewinnung eines guten Hutzuckers nothwendigen Veränderungen in dem Maasse hervorgebracht würden, wie diess durch das Kochen des gewöhnlich geschiedenen Rübensaftes bei der Gegenwart von Aetzkali und Aetzkalk geschieht.

Ich will diese Versuche hier nicht in chronologischer Ordnung,

sondern in einer Reihenfolge aufführen, die eine leichte Uebersicht der Resultate gestattet.

A. Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 14° C. ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirte nach dem Verfahren von M. 19,9° rechts, enthielt also 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes wurden mit 12,6 Grm. Kalkmilch, die 2,5 Grm. Kalk enthielt, geschieden.

Nachdem der Saft erkaltet war, wurde sein Gewicht durch Zusatz von Wasser auf 502,5 Grm. gebracht, hierauf wurde filtrirt. Das Filtrat war dunkel gefärbt und zur Polarisation nicht brauchbar. 375 Grm. des Filtrats wurden bis auf $^1/_3$ eingedickt.

105 Grm. des eingedickten Saftes wurden mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure, bis alles Ausgeschiedene wieder aufgelöst war, behandelt. Hierauf wurde die Flüssigkeit aufgekocht, während des Kochens mit 31 Grm. Knochenkohle versetzt und zum Erkalten hingestellt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der Masse durch Zusatz von Wasser bis auf 315 + 31 Grm. = 346 Grm. gebracht; endlich wurde filtrirt. Bei $13^1/_2$° C. hatte es ein spec. Gewicht von 1,0567 und polarisirte im M.'schen Apparate 18° rechts, enthielt demnach 11,74 p. C. Zucker.

200 Grm. dieses Saftes kochten gut bis 95° R. und gaben mit kohlensaurem Kali keinen Niederschlag. Dieser Versuch zeigte:

1. Dass der Rübensaft, wenn er auf die gewöhnliche Weise geschieden, bis auf $^1/_3$ mit dem Kalke und den Aetzalkalien eingekocht, dann aber mit Kohlensäure vom Kalke befreit und über 10 p. C. Knochenkohle filtrirt wird, neben der Umwandlung derjenigen Substanzen, welche ein schlechtes Kochen des Saftes in dem Falle veranlassen, dass der Saft sofort mit Knochenkohle gefällt, bis zu $^1/_3$ eingekocht und nun über 10 p. C. Knochenkohle filtrirt wird, eine Umwandlung des Zuckers in dem Maasse erleidet, dass von den im Safte befindlichen 12,97 p. C. Zucker nur noch 11,74 p. C. vorhanden bleiben, so dass bei dieser Behandlung 1,23 p. C. des Saftes an Zucker verloren gehe.

2. Dass demnach bei der obigen Behandlung *nicht mehr Zucker verloren gehe, als dem Verluste bei der Scheidung* entspricht.

3. Dass bei der obigen Behandlung der Saft eine Färbung annimmt, die schwer durch Knochenkohle beseitigt werden kann.

4. Dass in einem auf die angegebene Weise behandelten Safte kein organisches Kalksalz vorhanden ist.

B. Aus 3 zerriebenen Rüben wurde der Saft ausgepresst. Dieser Saft hatte bei 14° C. ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirte nach M. 19,9° rechts, enthielt demnach wiederum 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. Saft wurden mit 15 Grm. Kalkmilch, die 3 Grm. Kalk enthielten und denen 1 Grm. Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden war, die ein spec. Gewicht hatte von 1,120, die demnach 0,2345 Grm. reinen Chlorwasserstoff enthielt, demnach 0,188 Grm. Kalk oder auch 0,315 Grm. Kali sättigte und dadurch 0,371 Chlorcalcium oder 0,498 Chlorkalium bildete, also mit 0,371 Chlorcalcium und mit 2,812 Aetzkalk geschieden. Das Geschiedene wurde, nachdem es erkaltet war, durch Zusatz von Wasser auf 503,183 Grm. Gewicht gebracht und nun filtrirt. Das Filtrat war zur Polarisation nicht brauchbar. 384 Grm. des Filtrats wurden bis zu 128 Grm., also bis zum dritten Theile, eingedickt. 106,66 Grm. der eingedickten Masse wurden mit Wasser verdünnt, diese Auflösung wurde so lange mit Kohlensäure behandelt, bis alles Gefällte wieder aufgelöst war. Hierauf wurde die Flüssigkeit aufgekocht, in die kochende Flüssigkeit 32 Grm. Knochenkohle gegeben, diess Gemisch zum Erkalten hingestellt, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von $320 + 32 = 352$ Grm. gebracht, zuletzt filtrirt.

Das Filtrat war weniger gelblich gefärbt, als das Filtrat des vorigen Versuches, hatte bei einer Temperatur von 12° C. ein spec. Gewicht von 1,0566 und polarisirte nach M. $18\frac{1}{2}$° rechts, enthielt demnach 12,07 p. C. Zucker.

250 Grm. wurden eingedickt, sie kochten sehr gut bis 95° R. Mit kohlensaurem Kali wurde in der verkochten Masse kein Niederschlag hervorgebracht.

Dieser Versuch zeigte:

1. Dadurch, dass der Saft nach der Behandlung mit Knochenkohle eine geringere gelbliche Färbung besass, als der Saft im vorhergehenden Versuche, dass die gewöhnlichen Zersetzungen, welche der geschiedene Saft beim Einkochen erleidet, hier in geringerem Maasse stattgefunden hatten.

2. Dass die geringeren Zersetzungen des geschiedenen Rübensaftes begleitet gewesen waren, neben der Erscheinung eines guten Verkochens, mit dem Vorhandensein einer grösseren Menge Zucker, indem von den 12,97 p. C. Zucker im Safte in der aus ihm erhaltenen über Kohle filtrirten Flüssigkeit noch 12,07 p. C. vorhanden waren, woraus sich nur eine Zerstörung von Zucker im Betrage von 0,90 p. C. des Saftes ergiebt.

3. Dass in dem auf die angegebene Weise behandelten Safte, wie in dem Safte des vorigen Versuches, kein organisches Kalksalz vorhanden gewesen war.

C. Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der erhaltene Saft hatte bei 14° C. Temperatur ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirte nach M. 19,9° rechts, enthielt also wieder 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Rübensaftes wurden mit 15 Grm. Kalkmilch, die 3 Grm. Kalk enthielten und denen 2 Grm. Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden waren, also mit 2,624 Grm. Kalk und 0,742 Grm. Chlorcalcium geschieden. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der geschiedenen Masse durch Zusatz von Wasser auf 503,366 Grm. gebracht und nun filtrirt. Das Filtrat war zur Polarisation nicht brauchbar. 385 Grm. der filtrirten Flüssigkeit wurden bis auf $128^1/_3$ Grm. eingekocht. 113,826 Grm. der eingekochten Masse wurden mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure so lange behandelt, bis alles Gefällte sich wieder aufgelöst hatte. Hierauf wurde die Flüssigkeit aufgekocht, mit 34 Grm. Knochenkohle versetzt und zum Erkalten hingestellt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht des Gemenges, indem Wasser hinzugesetzt wurde, auf 341,487 Grm. + 34 Grm. = 375,487 Grm. gebracht und nun filtrirt.

Das Filtrat war wasserhell, hatte bei einer Temperatur von $12^1/_2$° C. ein spec. Gewicht von 1,0582 und polarisirte nach M. 19° R., enthielt also 12,38 p. C. Zucker.

200 Grm. dieses Filtrats kochten sehr gut bis zu einer Temperatur von 95° R. Nachdem das Eingekochte wieder in

Wasser aufgelöst war, gab es mit kohlensaurem Kali gefällt 0,058 Grm. kohlensauren Kalk, so dass 500 Grm. 0145 Grm. kohlensauren Kalk gegeben haben würden.

Dieser Versuch zeigte:

1. Dass bei einem Zusatze von 0,742 Th. Chlorcalcium auf 500 Th. Rübensaft und einer Menge Kalk, wie sie gewöhnlich zum Scheiden des Saftes angewendet wird, ein gutes Verkochen des Saftes stattfinden könne, wenn die Verkochung des Saftes vor Anwendung der Kohlensäure bis zu $^1/_3$ der Saftmenge fortgeführt werde.

2. Dass bei diesem Versuche die Zersetzungen nicht vor sich gegangen waren, welche beim Verkochen des Saftes bei der gewöhnlichen Art zu scheiden vor sich gehen.

3. Dass dabei eine viel geringere Menge von Zucker zerstört worden war, indem von dem im Safte befindlichen 12,97 p. C. Zucker in dem verkochten Safte noch 12,38 p. C. vorhanden waren und demnach der Verlust an Zucker nur 0,59 p. C. vom Saftquantum betragen hatte.

4. Dass in 500 Theilen eines Saftes, der auf die angeführte Weise geschieden, verkocht, mit Kohlensäure gefällt und über Knochenkohle filtrirt worden ist, sich noch ein Kalksalz befindet im Werthe von 0,145 Theilen kohlensaurem Kalk.

D. Der Saft aus 3 zerriebenen Rüben wurde ausgepresst. Bei 8° C. hatte derselbe ein spec. Gew. von 1,0615 und polarisirte nach M. 19,9° rechts, er enthielt demnach wieder 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes wurden mit 15 Grm. Kalkmilch, die 3 Grm. Aetzkalk enthielten und denen 3 Grm. Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden waren, also mit 2,346 Grm. Kalk und 1,113 Grm. Chlorcalcium geschieden.

Nach dem Erkalten wurde die Masse im silbernen Kessel auf 503,549 Grm. Gewicht gebracht, indem Wasser hinzugesetzt wurde und hierauf filtrirt.

400 Grm. des Filtrats wurden bis zu $133^1/_3$ Grm. eingedickt. Das Eingedickte wurde in 266,666 Grm. Wasser gelöst, mit Kohlensäure behandelt, bis alles Gefällte wieder aufgelöst war. Diese Flüssigkeit wurde aufgekocht und mit 40 Grm. Knochenkohle versetzt, zum Erkalten hingestellt.

Nachdem die Masse erkaltet und hierauf durch Wasserzusatz auf 440 Grm. Gew. gebracht worden war, wurde filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit war wasserhell, hatte bei 12° C. ein spec. Gew. von 1,0594 und polarisirte nach M. 19,25° rechts, enthielt demnach 12,55 p. C. Zucker.

300 Grm. liessen sich bis zu 95° R. gut einkochen, gingen aber für die weitere Untersuchung verloren.

Dieser Versuch zeigte:

1, dass bei einem Zusatze von 1,113 Th. Chlorcalcium auf 500 Th. Rübensaft und einer Menge Kalk, wie sie gewöhnlich in den Fabriken zur Scheidung des Saftes genommen wird, ein gutes Verkochen des Saftes erzielt werde, wenn der geschiedene Saft vor Anwendung der Kohlensäure bis zu $^1/_3$ eingekocht wird;

2, durch die wasserhelle Beschaffenheit des Saftes, dass auch in diesem Versuche im Safte Zersetzungen nicht vor sich gegangen waren, wie sie stets im Safte vor sich gehen, der auf die gewöhnliche Weise geschieden wurde;

3, dass auch in diesem Versuche mit der Vermehrung der Menge des Chlorcalciums, eine Verringerung der Zerstörung des Zuckers eingetreten war, indem von dem im ausgepressten Rübensafte vorhandenen 12,97 p. C. Zucker, im eingekochten und über Kohle filtrirten Safte noch 12,55 Th. vorhanden waren; die Zerstörung von Zucker sich folglich auf eine Zerstörung von $^{42}/_{100}$ p. C. von der Quantität des Rübensaftes beschränkt hatte.

E. Der Saft aus drei Rüben wurde ausgepresst; er hatte bei 10° C. 1,065 spec. Gew. und polarisirte nach M. 20,55° rechts, enthielt also 13,4 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Rübensaftes wurden, wie im vorigen Versuche geschieden und filtrirt.

400 Grm. des Filtrats wurden bis zu 200 Grm. eingedickt, diese Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, mit 40 Grm. Knochenkohle versetzt und nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 440 Grm. Gew. gebracht, filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit war weiss, wie Wasser, polarisirte 19,75 rechts und enthielt demnach 12,88 p. C. Zucker.

350 Grm. dieser Flüssigkeit wurden eingekocht. Bei 90° R. bräunte sich die Flüssigkeit und kochte musig.

Dieser Versuch lehrte, dass bei der angegebenen Art zu

scheiden noch immer eine Substanz vorhanden sei, die, wenn der Saft vor der Neutralisation mit Kohlensäure nur bis zur Hälfte eingekocht werde, nicht zerstört und nicht durch das Filtriren über 10 p. C. Knochenkohle entfernt werde, dass dies aber einträte, wenn der Saft vor der Behandlung mit Kohlensäure bis zu $^1/_3$ eingekocht werde.

F. Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der erhaltene Saft hatte bei 8° C. 1,0615 spec. Gew., polarisirte nach M. 19,9° rechts und enthielt demnach 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes wurden mit 25 Grm. Kalkmilch, die 5 Grm. Aetzkalk enthielten und zu denen 4 Grm. Chlorwasserstoffsäure gegeben worden waren, also mit 1,484 Grm. Chlorcalcium und 4,249 Grm. Aetzkalk geschieden.

Die geschiedene Masse wurde, nachdem sie erkaltet war, durch Zusatz von Wasser auf 503,733 Grm. gebracht und dann filtrirt.

370 Grm. des geschiedenen Saftes wurden bis auf 100 Grm. eingekocht; das Eingekochte wurde durch Zusatz von Wasser bis auf das Gewicht von 370 Grm. gebracht; aus dieser Flüssigkeit wurde der Kalk mit Kohlensäure gefällt; die so behandelte Flüssigkeit wurde gekocht; zu der kochenden Flüssigkeit wurden 37 Grm. Knochenkohle gegeben und die Flüssigkeit zum Erkalten hingestellt. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet war, wurde ihr Gewicht durch Zusatz von Wasser auf 407 Grm. gebracht und nun filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit war wasserhell, ihre Polarisation verunglückte.

200 Grm. der Flüssigkeit kochten bis 95° R. gut. Die eingekochte Masse wurde verkohlt, die Kohle wurde mit Wasser ausgelaugt und hierauf eingeäschert. Die Asche wog 0,664 Grm. auch sie wurde mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lauge zu der aus der Kohle erhaltenen gegeben.

Der Rückstand von der Behandlung mit Wasser war kohlensaurer Kalk wog geglüht 0,435 Grm., so dass 500 Grm. Saft 0,750 Grm. kohlensauren Kalk gegeben hätten.

Die durch obiges Verfahren gewonnene Lauge wurde verdampft; der Rückstand geglüht. Dieser Rückstand wog 1,416 Grm. In Wasser gelöst und mit Chorcalcium gefällt gab er 0,140 Grm.

geglühten kohlensauren Kalk, so dass 500 Grm. Saft durch eine gleiche Behandlung 0,241 kohlensauren Kalk gegeben hätten.*)

Nachdem die von kohlensaurem Kalke getrennte Flüssigkeit durch Ammoniak und Oxalsäure vom überschüssig zugesetzten Chlorcalcium befreit worden war, wurde sie eingedickt und der Rückstand geglüht. Der geglühte Rückstand, an Gewicht 1,416 Grm. wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt. Auf dem Filter blieben 0,009 Grm. Kieselsäure, so dass aus 290 Grm. in Untersuchung genommener Flüssigkeit 1,407 Grm. alkalischer Chlorverbindungen erhalten worden waren.

0,968 Grm. der Chlorverbindungen gaben mit Natriumplatinchlorid 2,161 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Jene 1,407 Grm. Chlorverbindungen bestanden hiernach aus 0,960 Grm. Chlorkalium und 0,447 Grm. Chlornatrium.

Da diese Chlorverbindungen aus 290 Grm. Saft erhalten worden waren, so würden 500 Grm. Saft

| | | |
|---|---|---|
| | 1,655 | Grm. Chlorkalium und |
| | 0,771 | „ Chlornatrium |
| Summa | 2,426 | Grm. Chloralkalien gegeben haben, in welchen |

und zwar:

| | | | |
|---|---|---|---|
| im Chlorkalium | 0,783 | Grm. | Chlor, |
| im Chlornatrium | 0,465 | „ | „ |
| Summa | 1,248 | Grm. | Chlor |

würden enthalten gewesen sein.

500 Grm. Rübensaft aus Rüben derselben Sorte wurden mit Salpetersäure sauer gemacht; hierauf bis 100° C. erhitzt, filtrirt und das Filter gut ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silber 0,545 Grm. Chlorsilber und zeigte also, dass von den erhaltenen Chloralkalien 0,283 Grm. Chlorkalium oder von dem erhaltenen Chlor 0,135 Grm. bereits in 500 Grm. Rübensaft enthalten sind.

Die so eben beschriebenen Versuche lehrten:

1. Durch das gute Verkochen des Saftes, dass die zu einem guten Verkochen nöthige Veränderung in ihm vorgegangen war.

2. Durch die wasserhelle Beschaffenheit des Saftes nach der Filtration über Knochenkohle, dass in ihm die Zersetzungen nicht

*) Ich bedaure bei diesem Versuche, nicht auf einen Gehalt an Phosphorsäure und Schwefelsäure Rücksicht genommen zu haben.

stattgefunden hatten, welche beim Verkochen von Rübensaft stattfinden, der auf die gewöhnliche Weise geschieden wurde.

3. Durch die Gegenwart des kohlensauren Kalis in der verkochten Masse, dass durch den Zusatz von 4 Grm. Chlorwasserstoffsäure zu 500 Grm. Rübensaft doch noch nicht alle Alkalien des Saftes in Chloralkalien verwandelt werden.

*Nähere Betrachtungen über die bis dahin angestellten Versuche.*

Die bis dahin angestellten Versuche geben zu folgenden Betrachtungen Veranlassung:

1. In einem Rübensafte, der gehörig gewonnen und auf die gewöhnliche Weise geschieden wurde, ist nach der Verkochung des Saftes bis auf $^1/_3$ Theil der ausreichenden Behandlung mit Kohlensäure und der Filtration über 10 p. C. Knochenkohle, kein organisches Kalksalz vorhanden.

Mit andern Worten, die Säuren, welche im Rübensafte, nach der gewöhnlichen Scheidung und Verkochung bis auf $^1/_3$ Theil, zurückbleiben, werden vollkommen durch die Alkalien des Rübensaftes gesättigt.

2. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn dem Rübensafte auf 500 Theilen Saft 1 Theil Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. (0,371 Chlorcalcium) zugesetzt wird. Auch in diesem Falle reicht die durch das Hinzuführen von Chlor verringerte Menge der Alkalien des Rübensaftes noch vollkommen hin, die Säuren zu sättigen, welche im Rübensafte nach seiner Scheidung mit obigem Zusatze und seiner Verkochung bis zu $^1/_3$ Theil enthalten sind.

3. Werden dem Rübensafte bei der Scheidung mit dem Kalk auf 500 Th. Saft 2 Th. Chlorwasserstoffsäure an Kalk gebunden (0,742 Th. Chlorcalcium) hinzugesetzt, so reicht die durch den Zusatz von Chlor verringerte Menge der Alkalien nicht mehr hin, die in dem mit obigen Zusatze geschiedenen und bis auf $^1/_3$ Theil verkochten Rübensafte enthaltenen Säuren zu neutralisiren, die nicht neutralisirten Säuren treten an den Kalk und dieser an die Säuren getretene Kalk wird nicht durch die Kohlensäure niedergeschlagen.

4. Jemehr Chlorwasserstoffsäure an Kalk gebunden (Chlorcalcium) dem Rübensafte zugeführt wird, eine um so grössere Quantität an organischen Säuren befindet sich im Rübensafte

nach seiner Scheidung, Verkochung bis auf $^1/_3$ Theil und Fällung mit Kohlensäure an Kalk gebunden, während sich dabei die Menge der pflanzensauren Alkalien vermindert und die Menge der Chloralkalien vermehrt.

5. In dem Versuche C. hätten aus 500 Th. Rübensaft, der mit 2 Th. an Kalk gebundener Chlorwasserstoffsäure (0,742 Th. Chlorcalcium) geschieden wurde, nach seiner Verkochung bis auf $^1/_3$ Th., Fällung mit Kohlensäure und Filtration über Knochenkohle durch kohlensaures Kali 0,145 Th. kohlensaurer Kalk gewonnen werden können. Für 0,145 Th. kohlensaurer Kalk sind ein Aequivalent 0,105 Th. Chlorwasserstoff und diese sind enthalten in 0,431 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew.

Da nun von den im verkochten Safte befindlichen Kalksalzen durch die Filtration über Kohle ein Theil hinweggenommen sein musste: so folgt aus obiger Bestimmung, der bei dem Verfahren im Versuche C. aus 500 Theilen Rübensaft gewinnbaren Kalkmenge, dass die freien Alkalien in einer durch die Scheidung aus 500 Th. Rübensaft zu gewinnenden Saftmenge, wenn sie bis zu $^1/_3$ eingekocht worden ist, vollständig durch 2 Th. weniger 0,431 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew., also durch 1,569 Th. Chlorwasserstoffsäure (durch 0,582 Th. Chlorcalcium) müssen in Chloralkalien verwandelt werden können.

6. In den Versuchen unter F. hätten aus der Kohle von 500 Th. Rübensaft, nachdem dieselben mit einem Zusatze von 4 Th. an Kalk gebundener Chlorwasserstoffsäure (1,484 Th. Chlorcalcium) geschieden, eingekocht, mit Kohlensäure gefällt, über Knochenkohle filtrirt und verkohlt worden waren, an kohlensauren Alkalien im Werthe von 0,333 Th. kohlensaurem Kali gewonnen werden können, ungeachtet gewiss auch hier ein Theil der alkalischen Salze in der Knochenkohle verblieben war. Hieraus folgt, da 0,333 Th. kohlensaures Kali zur Verwandlung in Chlorkalium 0,175 Chlorwasserstoff, gleich 0,719 Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. erfordern, dass um möglichst alle Alkalien im Rübensafte in Chlorverbindungen zu verwandeln, 500 Th. Rübensaft, ohne alle Gefahr, diese Absicht zu überschreiten, 4 + 0,719 = 4,719 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. (1,751 Th. Chlorcalcium) hinzugesetzt werden können.

7. Durch den Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in Verbin-

dung mit Kalk (des Chlorcalciums) kann Chlorcalcium nur dann in den Rübensaft gelangen und dadurch ein Feuchtwerden des Zuckers veranlassen, wenn man dem Rübensafte mehr Chlorcalcium als auf 500 Th. Rübensaft 1,751 Th. Chlorcalcium hinzusetzt.

8. Nach den Versuchen unter F. können aus 500 Th. Rübensaft 2,426 Grm. Chloralkalien, die 1,248 Grm. Chlor enthalten, gewonnen werden.

Nach den Versuchen unter F. sind in 500 Th. Rübensaft an Chlor, welches an die Alkalien gebunden ist, vorhanden:

0,535 Grm. Chlor.

Zu diesem Chlor waren nach den Versuchen unter F. auf 500 Th. Rübensaft zur Bildung der erhaltenen Chloralkalien an die Alkalien im Safte abgegeben:

0,170 Grm. Chlor durch das Chlorcalcium und

0,947 Grm. Chlor durch die hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure. Diese Quantitäten Chlor geben in Summa 1,252 Grm. Chlor, welche Summe mit der in den Chloralkalien berechneten Quantität Chlor im Betrage von 1,248 Grm. sehr gut übereinstimmt.

9. In allen Versuchen, bei denen zur Scheidung von 500 Th. Saft 2 Th. an Kalk gebundener Chlorwasserstoffsäure (0,742 Th. Chlorcalcium) und darüber genommen worden sind, hatte der eingekochte, mit Kohlensäure gefällte und über Knochenkohle filtrirte Saft eine wasserhelle Beschaffenheit. Dies ist bei der Menge Knochenkohle, die angewendet wurde, nie der Fall, wenn die Scheidungen auf dem gewöhnlichen Wege ausgeführt worden sind. Diese Erscheinung spricht dafür, dass bei der Verarbeitung des Rübensaftes auf Zucker durch jene Zusätze von Chlorcalcium bei der Scheidung des Rübensaftes Zersetzungen verhindert werden, die, wenn der Saft ohne diesen Zusatz oder mit einer zu geringen Menge dieses Zusatzes geschieden wurde, vor sich gehen und eine Färbung des Saftes zur Folge haben, welche durch den angegebenen Zusatz von Knochenkohle nicht beseitigt wird.

10. Der Nutzen des Chlorcalciums zur Verhinderung der Zerstörung von Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes möchte durch die vorstehenden Versuche als erwiesen zu betrachten sein und es möchte sogar nach diesen Versuchen, das in A.,

wo 50 Theile Rübensaft ohne Zusatz von Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

1,23 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

in B., wo 500 Theile Rübensaft mit 0,371 Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

0,90 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

in C., wo 500 Theile Rübensaft mit 0,742 Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

0,58 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

in D., wo 500 Theile Rübensaft mit 1,113 Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

0,42 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

scheinen, als wenn mit der Grösse dieses Zusatzes bei der Scheidung des Rübensaftes die Quantität des zersetzten Zuckers im Rübensafte sich verringere und demnach bei dem grösstmöglichsten Zusatze am geringsten sein müsste.

### *Fortsetzung der Versuche.*

Zufolge dieser Betrachtung wurden noch folgende Versuche angestellt:

Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 16° C. Temperatur 1,0632 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 46,66 p. C. = 12,17 p. C. Zucker,
M. 18,88° rechts = 12,31 p. C. Zucker.

500 Grm. Saft wurden mit 1,75 Grm. Chlorcalcium und zwei Grm. Kalk durch Aufkochen geschieden. Nach dem Erkalten wurde die Masse auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

400 Grm. des Filtrats wurden bis auf 200 Grm. eingekocht. Das Eingekochte wurde mit Kohlensäure behandelt, nach dieser Behandlung aufgekocht; nachdem es erkaltet war, durch Wasser auf 400 Grm. Gewicht gebracht, mit 10 p. C. Knochenkohle vermischt, filtrirt. Das Filtrat war wasserhell, hatte bei 17½° C. 1,0590 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 46,5 p. C. = 12,13 p. C. Zucker,
M. 19° rechts = 12,33 p. C. Zucker,

300 Grm. wurden eingekocht; sie kochten musig.

Aus diesem Versuche folgte:

1) Die Bestätigung, dass bei dem zulässig grössten Zusatze von Chlorcalcium bei der Scheidung bei dieser und dem Verkochen des Saftes kein Zucker zerstört werde.

2) Aus dem schlechten Verkochen des Saftes in diesem Versuche, in welchem der geschiedene Saft vor Anwendung der Kohlensäure nur bis zur Hälfte eingekocht worden war, die Bestätigung des Resultates des Versuches E., dass der Saft schlecht koche, wenn er vor der Behandlung mit Kohlensäure nur bis zur Hälfte eingekocht werde und des daraus gezogenen Schlusses, dass der Saft in früheren Versuchen, wo er vor der Anwendung der Kohlensäure bis zu ein Drittel eingekocht worden war, Veränderungen müsse erlitten haben, die ein gutes Verkochen des Saftes zur Folge haben.

Aus dieser bestätigten Erfahrung entstand nun die Frage: wie kocht der Saft, wenn er gleich nach der Scheidung mit Kohlensäure niedergeschlagen und über Kohle filtrirt wird?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden drei Rüben zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 12° C. 1,0631 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 51,1 p. C. = 13,3 p. C. Zucker,
M. 20,55° rechts = 13,4 p. C. Zucker.

500 Grammen Saft,
1,75 „ Chlorcalcium,
2 „ Kalk wurden durch Aufkochen geschieden, nach dem Erkalten auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

330 Grm. des Filtrats wurden mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, mit 10 p. C. Knochenkohle versetzt, nach dem Erkalten auf 363 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

Das Filtrat polarisirte nach

S. 51 p. C. = 13,3 p. C. Zucker,
M. 20° rechts = 13 p. C. Zucker.

300 Grm. kochten sehr gut bis zu 95° R. Die Zuckermasse hatte eine nur gelbliche Färbung, war durchaus nicht sauer, sondern vielmehr alkalisch und krystallisirte leicht; zeigte daher alle Eigenschaften einer Raffinadezuckermasse. Sie war selbst nach Jahresfrist alkalisch.

Dieser Versuch zeigte:

1) Dass durch den als zulässig angegebenen grössten Zu-

satz von Chlorcalcium bei der Scheidung bei dieser eine Zerstörung von Zucker verhindert werde.

2) Dass, wenn der Saft gleich nach der Scheidung mit Kohlensäure gefällt, und über Kohle filtrirt werde, entweder neben dem kohlensauren Kalk eine Substanz niedergeschlagen oder beim Filtriren über Kohle von dieser aufgenommen werden müsse, die wenn man sie mit dem Kalke koche, ein anhaltendes Kochen nöthig mache, damit nicht nach der Fällung des Saftes mit Kohlensäure und dem Filtriren über Knochenkohle ein schlechtes Verkochen des Saftes stattfinde.

Nach diesem Resultate beschloss ich zu ermitteln, ob und welche Unterschiede einträten, je nachdem die Scheidung mit Chlorcalcium bei einer Temperatur von 80° R. oder bei einer Temperatur von 70° R. bewirkt werde.

Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 17½° C. 1,0615 spec. Gewicht und polarisirte nach M. in dem Instrumente von

S. 47,77 p. C. = 12,4 p. C. Zucker,
M. 18,9° rechts = 12,3 p. C. Zucker.

500 Grm. Rübensaft,
1,75 „ Chlorcalcium,
2,5 „ Aetzkalk

wurden gemischt und bis 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf 504,25 Grm. Gewicht gebracht, durch Zusatz von Wasser, hierauf filtrirt. 409 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 400 Grm. Gewicht gebracht, mit 40 Grm. Kohle versetzt, filtrirt.

Das Filtrat hatte bei 20° C. 1,057 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 47,5 p. C. = 12,39 p. C. Zucker,
M. 18,8° rechts = 12,25 p. C. Zucker,

es kochte sehr gut und gab eine nur gelblich gefärbte alkalische Zuckermasse.

Aus diesem Versuche war zu schliessen, dass zwischen beiden Arten der Scheidung wohl keine wesentlichen Unterschiede vorhanden wären. Dennoch beschloss ich die Vorgänge in beiden Verfahrungsarten näher festzustellen. Ausserdem bestätigte der vorstehende Versuch, dass durch den als zulässig

berechneten grössten Zusatz von Chlorcalcium jede Zerstörung von Zucker bei der Scheidung verhindert werde, so dass dieser Erfolg von der Anwendung des Chlorcalciums in der angegebenen Menge durch die hier angeführten drei Versuche ausser Zweifel gesetzt zu betrachten war.

Sechs Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. 1,0631 spec. Gewicht und polarisirte nach M. Methode in dem Instrumente von

S. 47,77 p. C. = 12,46 p. C. Zucker,
M. 18,9⁰ rechts = 12,32 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes,
1,76 „ Chlorcalcium,
2 „ Aetzkalk

wurden durch's Aufkochen geschieden. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch bis auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht und durch zwei in einander gelegte gleich schwere Filter filtrirt. Diese Filter wurden mit dem darin befindlichen Scheideabsatze zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Das innere Filter enthielt nach dem Trocknen 9,625 Grm. Scheideabsatz. Die abgelaufene Flüssigkeit wog 394,548 Grm. Sie wurde mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, durch Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht und durch ein gewogenes Filter filtrirt. Was auf dem Filter zurückgeblieben war, wurde ausgesüsst. Das Süsswasser wurde fortgegossen. Der Rückstand auf dem Filter wurde in concentrirtem Essig gelöst, es blieb nur Eiweiss auf dem Filter, das getrocknet 0,008 Grm. wog, was für (503,75 Grm. — 9,625 Grm.) 494,125 Grm. 0,010 Grm. Eiweiss gegeben hätte.

Die Auflösung in concentrirtem Essig wurde durch Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Durch's Glühen wurde aus diesem Niederschlag 1,238 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, was auf 494,125 Grm. Saft 1,550 Grm. kohlensauren Kalk beträgt, die 0,870 Grm. Aetzkalk enthalten.

50 Grm. der mit Kohlensäure gefällten Flüssigkeit wurden mit Oxalsäure und Ammoniak gefällt, aus diesem Niederschlag wurde durch Glühen 0,470 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten; dies giebt für 494,125 Grm. Flüssigkeit 1,678 Grm. kohlensauren Kalk, welche 0,942 Grm. Aetzkalk enthalten.

317,8 Grm. derselben Flüssigkeit wurden mit 31,78 Grm.

Knochenkohle gemengt, filtrirt. 50 Grm. des Filtrats gaben durch Oxalsäure und Glühen des Niederschlags 0,090 Grm. kohlensauren Kalk, so dass bei der Operation des Filtrirens über Knochenkohle 100 Theile Knochenkohle an Kalksalzen aufgenommen hatten im Werthe von 1,600 Theilen kohlensaurem Kalke.

500 Grm. desselben Rübensaftes,
1,75 „ Chlorcalciums,
2,00 „ Aetzkalk

wurden geschieden durch Erwärmen bis auf 70° R. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht des Gemenges durch Wasser bis auf 503,75 Grm. gebracht, hierauf durch zwei in einander gelegte Filter von gleichem Gewichte filtrirt und mit diesen Filtern und dem Scheideabsatze, wie im vorigen Versuche verfahren. Getrocknet wog der Scheideabsatz 9,745 Grm. Die durch die Filter gelaufene Flüssigkeit wog 395,188 Grm. Sie wurde mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, durch ein gewogenes Filter filtrirt. Was auf dem Filter zurückblieb, wurde ausgesüsst. Das Süsswasser wurde fortgegossen. Der Rückstand auf dem Filter wurde in concentrirtem Essig gelöst. Es blieb nur Eiweiss auf dem Filter, welches in demselben Zustand der Trockenheit, als das Eiweiss im vorigen Versuche 0,014 Grm. wog und demnach für (503,75 — 9,745) = 494,005 Grm. Flüssigkeit 0,017 Grm. beträgt. Die Auflösung in concentrirtem Essig wurde durch Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Aus dem gefällten kleesauren Kalke wurden 1,218 Grm. kohlensaurer Kalk gewonnen, welches auf 494,005 Grm. 1,523 Grm. kohlensaurer Kalk beträgt, die 0,854 Aetzkalk enthalten. 50 Grm. des mit Kohlensäure gefällten Rübensaftes wurden mit Oxalsäure und Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag gab geglüht 0,150 kohlensauren Kalk; 494,005 Grm. würden also 1,482 Grm. gegeben haben, die 0,831 Grm. Kalk enthalten. 320,45 Grm. des Rübensaftes wurden mit 32,045 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. 50 Grm. des über Kohle filtrirten Rübensaftes gaben mit Oxalsäure und Ammoniak einen Niederschlag, aus dem durch Glühen 0,070 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten wurden, woraus folgt, dass 100 Theile Knochenkohle an Kalksalzen aufgenommen hatten, im Werthe von 1,60 Theilen kohlensaurem Kalke.

Die so eben beschriebenen Versuche lehren, dass bei der Scheidung mit Chlorcalcium zwischen der Art, durch Aufkochen zu scheiden und der Art, durch Erwärmung bis 70° R. zu scheiden, folgende Unterschiede stattfinden:

1) Werden 500 Grm. Saft durch Erwärmung bis 70° R. geschieden, so bleiben an Scheideabsatz auf dem Filter 9,745 Grm. Werden 500 Grm. durch Aufkochen geschieden, so bleiben auf dem Filter an Scheideabsatz 9,625 Grm. Bei der ersten Art der Scheidung bleiben 0,120 Grm. an Scheideabsatz mehr auf dem Filter, als bei der zweiten Art, welche für pectinsauren Kalk zu halten sind.

2) Bei der Scheidung bis 70° R. waren beim kohlensauren Kalke 0,017 Grm. Eiweiss, bei der Scheidung bis 80° R. 0,010 Grm. Eiweiss. Durch das Aufkochen des Saftes war also mehr Eiweiss ausgeschieden worden.

3) Bei der Scheidung durch das Aufkochen hätte aus 500 Grm. Saft, denen 2,000 Grm. Aetzkalk und im Chlorcalcium 0,885 Grm. Aetzkalk hinzugesetzt waren, durch Fällung der geschiedenen Flüssigkeit mit Kohlensäure, wobei neben dem kohlensauren Kalke noch ein anderes Kalksalz ausgeschieden wird, ein Niederschlag gewonnen werden können, der an kohlensaurem Kalke 1,550 Grm., die 0,870 Grm. Aetzkalk enthalten, gegeben hätte. Bei der Scheidung durch Erwärmung bis 70° R. hätte aus 500 Grm. Rübensaft bei demselben Kalkzusatze aus dem geschiedenen Safte durch Fällung mit Kohlensäure ein Niederschlag gewonnen werden können, der 1,523 Grm. kohlensauren Kalk, die 0,854 Aetzkalk enthalten, gegeben hätte. Bei der Scheidung durch das Kochen war also im geschiedenen Safte aus 500 Theilen Rübensaft 0,016 Grm. Kalk mehr, die aus dem Safte durch Kohlensäure gefällt werden können, als in dem Safte aus 500 Theilen Rübensaft, welcher durch Erwärmung zu 70° geschieden wurde.

4) Bei der Scheidung durch das Aufkochen wären in dem mit Kohlensäure gefällten Safte aus 500 Theilen Rübensaft so viel Kalksalze gewesen, dass aus ihnen 0,942 Grm. an Aetzkalk hätte gewonnen werden können; bei der Scheidung durch Erwärmen zu 70° R. wären in dem mit Kohlensäure gefällten Safte aus 500 Theilen Rübensaft nur so viel Kalksalze gewesen, dass aus ihnen nur 0,831 Grm. Kalk hätte gewonnen wer-

den können. Bei ersterer Scheidung waren also ferner 0,111 Grm. Kalk mehr im geschiedenen Safte, als bei der zweiten Art der Scheidung.

5) Nach 1) hatten sich bei der Scheidung durch Aufkochen weniger Kalkverbindungen ausgeschieden, als bei der Scheidung durch Erwärmung bis 70° R. Dagegen konnte aus dem durch Aufkochen geschiedenen Safte mehr Kalk sowohl durch Behandlung mit Kohlensäure, als auch durch Behandlung des mit Kohlensäure gefällten Saftes mit Oxalsäure und Ammoniak gewonnen werden, als aus dem durch Erwärmung bis 70° geschiedenen Safte; es waren hiernach bei der Scheidung durch Aufkochen nach der Behandlung des Saftes mit Kohlensäure mehr organische Säuren im Safte als bei der Scheidung durch Erwärmung bis 70° R.

6) Beim Filtriren über Knochenkohle würden aus dem durchs Kochen geschiedenen Safte im Betrage von 494,125 Grm. an 49,412 Grm. Knochenkohle 942 — 499 = 0,443 Grm. Kalk getreten sein, während aus dem durch Erwärmen geschiedenen Safte im Betrage von 494,005 Grm. an 49,400 Grm. Knochenkohle 831 Grm. — 338 Grm. = 443 Grm. getreten waren. Hiernach würden die aus denselben Mengen Saft durch die Scheidung in beiden Versuchen gewinnbaren Saft-Mengen an ein fast gleiches Gewicht Knochenkohle gleichviel an Kalksalzen absetzen.

7) Aus allen Erscheinungen folgt, dass bei Anwendung von Chlorcalcium die Scheidung durch Erwärmung bis zu 70° einen reinern Saft giebt, als die Scheidung durch das Aufkochen, dass der Unterschied in der Reinheit beider Saftmengen jedoch nicht beträchtlich sei.

Ich beschloss jetzt auch die Vorgänge festzustellen, welche bei dem alten und neuen Verfahren stattfinden.

Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei $10^1/_2$° C. 1,074 spec. Gewicht und polarisirte im Apparate von

S. 58,9 p. C. = 15,36 p. C. Zucker,

M. 23,9° rechts = 15,58 p. C. Zucker.

500 Grm. Rübensaft wurden mit 2 Grm. Aetzkalk durch Kochen geschieden. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der geschiedenen Masse durch Wasser auf 502 Grm. hergestellt und

diese Flüssigkeit durch zwei in einander gelegte Filter von gleichem Gewichte filtrirt.

Mit den Filtern wurde, wie in den vorstehenden Versuchen verfahren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure betrug das Gewicht der ausgeschiedenen auf dem inneren Filter befindlichen Stoffe 8,860 Grm. 367,3 Grm. der geschiedenen Flüssigkeit wurden mit 1,369 Grm. Chlorcalcium versetzt, hierauf mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, zum Erkalten hingestellt, bis auf 388,669 Grm. gebracht, filtrirt. 372 Grm. der filtrirten Flüssigkeit wurden mit 37,2 Grm. Knochenkohle gemengt, filtrirt. Die Flüssigkeit polarisirte nach

S. 54 p. C. = 14,08 p. C. Zucker,
M. 22° rechts = 14,34 p. C. Zucker.

50 Grm. der über Knochenkohle filtrirten Flüssigkeit gaben mit Oxalsäure 0,057 Grm. kohlensauren Kalk. 100 Grm. würden also 0,114 Grm. an kohlensaurem Kalk gegeben haben. Der Niederschlag durch die Kohlensäure wurde auf dem Filter ausgewaschen und hierauf in concentrirtem Essig gelöst. Auf dem Filter blieben Eiweiss und Pectinsäure.

Die Auflösung des essigsauren Kalkes gab mit Oxalsäure einen Niederschlag, der geglüht 1,521 kohlensauren Kalk hinterliess.

Dieser Versuch zeigte, dass bei der gewöhnlichen Scheidung das im Safte befindliche Pectin an das Kali des Saftes tritt und als pectinsaures Kali im geschiedenen Safte enthalten ist, und bestätigte den Verlust an Zucker bei der gewöhnlichen Art der Scheidung.

Drei Rüben derselben Sorte wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei $12^1/_2$° C. 1,07804 spec. Gewicht und polarisirte nach dem Verfahren von M. im Apparate von

S. 58,9 p. C. = 15,36 p. C. Zucker,
M. 23,9° rechts = 15,58 p. C. Zucker.

500 Grm. Saft, 1,75 Grm. Chlorcalcium, 2 Grm. Aetzkalk wurden durch Aufkochen geschieden, nach dem Erkalten auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht und durch zwei in einander gelegte Filter von gleichem Gewichte filtrirt. Die Filter mit ihrem Inhalte wurden, wie früher angegeben ist, behandelt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wog der auf dem innern Filter befindliche Rückstand 10,305 Grm. 350 Grm. der geschiedenen

filtrirten Flüssigkeit wurden mit Kohlensäure, wie in allen Versuchen, so lange behandelt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hatte, hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht und nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 350 Grm. gebracht, filtrirt.

335,9 Grm. der durchgelaufenen Flüssigkeit wurden mit 33,59 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Die Flüssigkeit polarisirte nach

S. 58,75 p. C. = 15,32 p. C. Zucker,
M. 23,75° rechts = 15,49 p. C. Zucker.

250 Grm. wurden eingekocht; sie kochten gut bis 95° R.

47,25 Grm. des über Kohle filtrirten Saftes wurden mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag gab geglüht 0,035 Grm. kohlensauren Kalk. 100 Grm. würden also an kohlensaurem Kalke 0,074 Grm. gegeben haben.

Der gefällte kohlensaure Kalk wurde ausgewaschen und in concentrirtem Essig gelöst. Es blieb nur eine geringe Quantität Eiweiss auf dem Filter. Die Auflösung gab mit Oxalsäure einen Niederschlag, der geglüht 1,234 Grm. wog.

Aus diesem Versuche ging Folgendes hervor:

1) Ging aus demselben in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen, bei denen die gleiche Menge von Chlorcalcium zur Scheidung verwendet worden war, hervor, dass durch diesen Zusatz und den zugesetzten Kalk die Pectinsäure gänzlich aus dem Safte entfernt werde, und dass folglich das schlechte Verkochen des Saftes in den Versuchen mit beträchtlichen Zusätzen von Chlorcalcium nicht in einem pectinsauren Salze, sondern in einem andern ebenfalls durch das Kochen zerstörbaren Salze gelegen habe.

2) Ging aus der Vergleichung dieses Versuches mit dem Vorstehenden hervor, da in diesem Versuche der Niederschlag von der Scheidung 10,305 Grm. gewogen hatte, während der Niederschlag von der gewöhnlichen Scheidung 8,860 Grm. gewogen hatte, dass bei der Scheidung in diesem Versuche 1,445 Grm. mehr an Scheideabsatz ausgeschieden waren; welcher Mehrbetrag in der Ausscheidung von citronensaurem, pectinsaurem und parapectinsaurem (?) Kalke seinen Grund hat; indem bei der Scheidung unter Anwendung der nöthigen Mengen von Chlorcalcium und Aetzkalk, Citronensäure, Pectinsäure und Para-

pectinsäure (?) ausgeschieden werden müssen, während bei der gewöhnlichen Scheidung selbst bei Anwendung der allergrössten Kalkmengen alle organischen Säuren, die Oxalsäure ausgenommen, beim Kali verbleiben.

3) Entstand aus der Folgerung, dass in dem mit der hinreichenden Menge von Chlorcalcium geschiedenen Rübensafte keine Pectinsäure enthalten sei, die Frage: Was ist das für eine Säure, die wenn der Saft nicht gleich nach der Scheidung mit Kohlensäure gefällt und über Knochenkohle filtrirt wird, ein längeres Kochen des Saftes nöthig macht.

(Fortsetzung folgt.)

---

## *Nachschrift.*

Ich hatte in dem Abdrucke dieser Versuche in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein das Ammoniak als Bestandtheil des Rübensaftes aufgenommen, habe mich aber jetzt überzeugt, dass das Ammoniak im Rübensafte nicht enthalten ist.

Ende April d. J. erhielt ich bei einem Besuche in Berlin durch die Güte des Hrn. Geheime-Medicinalrath Dr. Mitscherlich Kunde von der durch Hrn. Dr. Sonnenschein gemachten sinnreichenden Anwendung einer Auflösung des molybdänsauren und phosphorsauren Natrons zur Ermittelung des Ammoniaks in einer selbst sauren Flüssigkeit*); auch hatte Hr. Dr. Sonnenschein die Güte mir eine hinreichende Quantität einer solchen Auflösung mitzutheilen. Verschiedene Geschäfte erlaubten mir erst vom 11. Mai ab das Verhalten des Sonnenschein'schen Reagens gegen Rübensaft zu prüfen.

Am 11. Mai 1852 wurden 3 vorsichtig aufbewahrte Rüben zerrieben und ausgepresst. Bei 17° C. hatte der Saft 1,05940 spec. Gewicht, 100 Kubikcentimeter Saft und 10 Kubikcentimeter Bleiessig wurden gemischt auf ein Filter gegeben. Die filtrirte Flüssigkeit polarisirte in dem M. Intrumente 15° rechts; der Rübensaft enthielt demnach 10,7 p. C. Zucker, war also in Beziehung auf die vorjährige Erndte noch von guter Beschaffenheit.

---

*) Dies. Journ. 56. 302.

100 Grm. des ausgepressten Rübensaftes, 1 Grm. Salpetersäure und 10 Grm. mit Chlorwasserstoffsäure ausgelaugter Knochenkohle wurden gemischt und filtrirt. Die Flüssigkeit ging gut durch das Filter und hatte nur eine schwachbräunliche Färbung.

Von dieser Flüssigkeit wurde gleichviel in 2 Reagirgläser und in das eine dieser Gläser 1 Tropfen einer Salmiakauflösung gegeben; demnächst wurden jedem Glase 10 Tropfen Sonnenschein'scher Probeflüssigkeit hinzugefügt.

In beiden Gläsern entstand kein Niederschlag; nach einiger Zeit wurden in beiden Gläsern die Flüssigkeiten intensiv blau. Es wurde demnach 1 Theil des mit Kohle und Salpetersäure behandelten Rübensaftes mit chlorsaurem Kali versetzt und mit dieser Flüssigkeit, nachdem sich das chlorsaure Kali aufgelöst hatte, auf dieselbe Weise, wie oben angegeben worden ist, verfahren.

Auch bei diesen Versuchen entstand in beiden Gläsern sofort kein Niederschlag; aber die Flüssigkeiten färbten sich durchaus nicht blau, sondern wurden je länger sie standen um so weniger gefärbt. Die Flüssigkeit, in welcher kein Chlorammonium war, blieb bis selbst zum 6. Tage vollkommen ohne Niederschlag. Die Flüssigkeit in welcher Chlorammonium war, wurde bald nach Zufügung der Sonnenschein'schen Flüssigkeit durch einen weisslichen Niederschlag getrübt; dieser Niederschlag vermehrte sich bis zum 4. Tage. An diesem Tage erschien der des Ammonium anzeigende gelbe Niederschlag am Boden des Glases in kaum bemerkbarer Menge, vermehrte sich aber bis zum 6. Tage in dem Maasse, dass über seine Natur kein Zweifel obwalten konnte.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen wurde aus einem Theile des zur Polarisation mit Bleiessig gefällten und filtrirten Rübensaftes das Blei durch Schwefelsäure gefällt und mit dieser Flüssigkeit dieselben Versuche, wie sie mit dem durch Salpetersäure und Knochenkohle bereiteten Rübensafte angestellt worden waren und in derselben Reihenfolge angestellt.

Bei den ersten beiden Versuchen wurde auch diese Flüssigkeit blau; es wurde demnach auch in einem Theile dieser Flüssigkeit chlorsaures Kali aufgelöst.

Die hierdurch entstandene Flüssigkeit blieb nach dem Zu-

satze des Sonnenschein'schen Reagens sowohl in dem Glase in welchem Chlorammonium war, als auch in dem Glase ohne Chlorammonium beinahe ungefärbt; es bildete sich aber in beiden Gläsern sehr bald eine gelblichweisse Trübung; diese Trübung nahm bis zum dritten Tage in beiden Gläsern auf gleiche Weise an Menge zu, und setzte sich auch auf gleiche Weise am Boden des Glases ab, so dass ein Unterschied in den Flüssigkeiten beider Gläser nicht zu bemerken war; am 3. Tage erschien am Boden des den Salmiak enthaltenden Glases sehr deutlich ein gelber Niederschlag, der sich bis zum 6. Tage in viel bedeutenderer Menge, als in dem mit Salpetersäure und Knochenkohle dargestellten Safte, vermehrte, während die Flüssigkeit in dem andern Glase ohne Chlorammonium so blieb, wie sie am 3. Tage war und namentlich nicht die geringste Spur des characteristischen gelben Niederschlags zeigte.

Die vorstehenden Versuche wurden vom 16. Mai ab mit dem Safte aus 4 sehr gut erhaltenen Rüben, welche von einer andern Fabrik entnommen worden waren, wiederholt. Es wurden dieselben Resultate erhalten, jedoch mit dem Unterschiede, dass der charasteristische gelbe Niederschlag in den Gläsern, welche Chlorammonium enthielten, bei dem mit Salpetersäure und Knochenkohle behandelten Rübensafte schon am 3. Tage und bei dem mit Blei behandelten Rübensafte schon am 2. Tage erschien, wahrscheinlich in Folge der erhöheten Temperatur der Luft, indem wärmeres Wetter eingetreten war.

Bemerken muss ich noch in Betreff der Erscheinung, dass bei einem gleichen Zusatze von Chlorammonium und Sonnenschein'schem Reagens zum Rübensafte der characteristische gelbe Niederschlag in viel beträchtlicherer Menge in dem Rübensafte zum Vorschein kam, der mit Blei gefällt worden war, als in dem, welcher mit Salpetersäure und Knochenkohle behandelt worden war, dass diess einfach darin seinen Grund hat, dass in letzterem Safte, der grössere Gehalt an phosphorsauren Salzen der Bildung des gelben Niederschlags hinderlich ist.

Nach diesen Versuchen steht fest, dass Ammoniak in einem gesunden Rübensafte nicht enthalten ist; eine für die Pflanzenphysiologie wichtige Thatsache.

---

# LXII.

# Ueber die Nitroweinsäure und eine neue aus derselben entstehende Säure.

Von

***Dessaignes.***

(*Compt. rend. XXXIV, Nr.* 19. 731.)

Die Weinsäure löst sich als sehr feines Pulver schnell in vier und ein halb Theilen Salpetersäure mit einem Atom Wasser. Setzt man der Lösung ein gleiches Volumen Schwefelsäure hinzu und schüttelt das Ganze um, so gerinnt es zu einer weissen kleisterähnlichen Masse. Diesem Gemisch wird der grösste Theil der Schwefelsäure entzogen, wenn es ein oder zwei Tage unter einer Glocke zwischen zwei poröse Platten gebracht wird. Man erhält so eine leichte, weisse, seidenglänzende Masse, welche an der Luft reichliche, weisse Dämpfe entwickelt. Ich reinige sie durch Lösen in kaum lauem Wasser und sofortiges Wiederabkühlen der Lösung in Wasser von 0°. Die Flüssigkeit gerinnt zu einer aus seidenglänzenden, verworrenen Krystallen gebildeten Masse, welche man auf einem Trichter ablaufen lässt, wobei sie viel am Volumen verliert. Die Krystalle werden vollständig durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt. Diese Säure ist sehr unbeständig. Obwohl ich sie nicht analysirt habe, so lassen doch ihre Umwandlungsproducte erkennen, dass sie die Nitroweinsäure ist.

Wird sie nämlich mit Ammoniak gesättigt und dann nach Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak erhitzt, so zersetzt sie sich unter Aufbrausen und Abscheidung von Schwefel, und aus der filtrirten und verdampften Flüssigkeit krystallisirt neutrales weinsaures Ammoniak. Ebenso zersetzt sich die rohe Säure, wie man sie zwischen den beiden Thonplatten erhalten hat, wenn sie der feuchten Luft in einem Trichter überlassen wird; sie haucht mehrere Tage lang weisse Dämpfe von Salpetersäure aus und verwandelt sich in eine schwere krystallinische Masse, welche wieder aufgelöst grosse Krystalle von Weinsäure liefert, die keine Salpetersäure gebunden enthalten.

Wird hingegen die Nitroweinsäure in Wasser gelöst und der

freiwilligen Zersetzung überlassen, oder mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, oder mit Kali oder Bleioxyd verbunden, so erleidet sie eine ganz verschiedene Umwandlung und bildet unter andern Producten eine Säure, deren Zusammensetzung und Eigenschaften von denen der bis jetzt bekannten organischen Säuren verschieden sind.

Ich werde jetzt nur von der Bereitung dieser Säure, durch die freiwillige Zersetzung der in wässriger Lösung befindlichen Nitroweinsäure, sprechen. Sobald die Lösung letzterer Säure einigen Graden über 0° ausgesetzt wird, entwickeln sich Gasblasen. Die Entwicklung nimmt allmählich zu und die Flüssigkeit wird schwach blau. Das Gas besteht aus $^5/_6$ Stickstoffoxyd und $^1/_6$ Kohlensäure. Nach mehreren Tagen hört die Gasentwicklung auf. Erhitzt man dann die Flüssigkeit auf 40 bis 50°, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen von reiner Kohlensäure; durch Concentration der erwärmten Flüssigkeit erhält man fast nur Oxalsäure. Ueberlässt man aber die Flüssigkeit, welche in der Kälte nicht mehr Gas entwickelte, einer Wärme von kaum 30°, so entwickeln sich, wenn sie concentrirt wird, einige Gasblasen, und es bilden sich Krystalle der neuen Säure; ihre Menge ist aber weit geringer als die der zur Bereitung dienenden Weinsäure. Die Säure ist oft, indessen nicht immer, von einer kleinen Menge Oxalsäure begleitet.

Sie bildet ziemlich grosse Prismen, die an der Luft entweder durchsichtig bleiben, oder halb undurchsichtig und gleichsam fasrig werden. Letztere verlieren bei 100° kein Wasser. Im Oelbade erhitzt schmelzen sie erst bei 175°, entwickeln Gas, aber kaum Wasser und hinterlassen einen nicht krystallinischen, wenig gefärbten und in Wasser fast unlöslichen Rückstand. Wird die neue Säure über der Lampe schnell destillirt, so erzeugt sich eine andere, sehr lösliche, krystallinische und etwas flüchtige Säure.

Die wässrige Lösung der neuen, freien Säure verändert sich in der Siedhitze nicht; sie fällt nicht die Chlorüre des Calcium und Baryum, das essigsaure Kali, die Sulphate der Magnesia und des Kupfers, das Eisenchlorid, sogar nicht bei überschüssigem Ammoniak. Sie fällt die Nitrate des Bleis und Silbers, des Quecksilberoxyduls und das Quecksilberchlorid. Alle diese Niederschläge werden bald schwer und deutlich krystalli-

nisch. Sie fällt auch die Acetate des Baryts, Kupferoxyds und des Kalkes. Chlorammonium löst den letztern Niederschlag auf.

Das neutrale Ammoniaksalz fällt das Chlorcalcium, Chlorbaryum und Platinchlorid.

Zwei Analysen, mittelst Kupferoxyd und chlorsaurem Kali ausgeführt ergaben:

1. 0,479 Grm. in der Leere getrocknete Säure, $CO_2$ = 0,527 Grm., und Aq = 0,146 Grm.

2. 0,529 Grm. Säure $CO_2$ = 0,590 Grm. u. Aq = 0,174 Grm.

Drei Analysen des in der Leere getrockneten Silbersalzes (bei 100° zersetzt es sich), gaben:

3. 0,469 Grm. Salz Ag = 0,302 Grm.

4. 0,408 Grm. Salz Ag = 0,264 Grm.

5. 1,427 Grm. Salz $CO_2$ = 0,562 Grm. u. Aq = 0,090 Grm.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 30,00 | 30,41 | — | — | 10,74 |
| H | 3,38 | 3,64 | — | — | 0,70 |
| O | — | — | — | — | — |
| Ag | — | — | 64,37 | 64,70 | — |

Diese analytischen Resultate stimmen nur mit folgender Formel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_2$ | 30,00 | $C_2$ | 10,77 |
| $H_4$ | 3,33 | $H_1$ | 0,60 |
| $O_5$ | 66,67 | $O_5$ | 23,96 |
| | 100,00 | Ag | 64,67 |
| | | | 100,00 |

Nimmt man diese Säure für zweibasisch an, was ich glaube, da sie mit Ammoniak ein in schönen Prismen krystallisirendes Salz bildet, so wäre ihre Formel $C_6H_6O_{10}$, und würde der Aepfelsäure $C_8H_6O_{10}$ homolog sein. Um aber diese Homologie, welche dadurch merkwürdig ist, dass die Aepfelsäure, bis jetzt die einzige ihrer Reihe ist, festzustellen, müsste ich nachweisen, dass die neue Säure zweibasisch ist und dass sie in ihren Hauptreactionen eine deutliche Analogie mit der Aepfelsäure zeigt. Ich werde dieses untersuchen; es wird auch interessant sein die beiden andern von der Weinsäure abgeleiteten Säuren auf ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht zu untersuchen.

# LXIII.

## I. Ueber die Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle, auf das Terpenthinöl und sein Hydrat, auf den Zucker und auf den Alkohol. — II. Darstellung der Aethylbasen mittelst Chlorwasserstoffammoniak.

Von
*Marcellin Berthelot.*

(*Compt. rend. tom. XXXIV; Nr.* 21. 799.)

### I.

1. *Terpenthinöl. Einwirkung der Säuren.* Die kräftigen Mineralsäuren wirken im Allgemeinen in der Kälte auf das Terpenthinöl: Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandeln es in isomere Körper, wie die Untersuchungen Deville's über die Erzeugung des Terebens und des Colophens dargethan haben. Salpetersäure wirkt auf eigenthümliche Weise; durch ihre Gegenwart allein wird die langsame Verbindung der Elemente des Wassers mit dem Carbür veranlasst. Nur der Chlorwasserstoff verbindet sich mit dem Oel und bildet den künstlichen Kampher.

Diese seit langer Zeit bekannten Thatsachen sind die einzigen Fälle, in denen man die Einwirkung der Säuren auf das Terpenthinöl untersucht hat. Ich habe das Studium dieser Frage wieder aufgenommen; folgendes sind die erhaltenen Resultate. Die schwachen Mineralsäuren (Borsäure), die organischen Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure) und das Chlorzink, alles bei der gewöhnlichen Temperatur unwirksame Körper, bringen bei 100° isomere Modificationen des Terpenthinöls hervor. Diese Einwirkung scheint übrigens je nach der Natur und der Stärke der angewandten Säuren zu variiren, und sie geschieht, ohne dass Säuren oder Zinkchlorür sich zu irgend einer Zeit des Versuches im Terpenthinöl auflösen, oder ohne dass sie selbst etwas davon binden. Es sind reine Contactwir-

kungen. Sie erfordern übrigens zu ihrer Vollendung eine gewisse Zeit, und gehen, wie alle in dieser Abhandlung angegebenen Einwirkungen, in verschlossenen Gefässen vor sich.

*Wärme.* Bis gegen 240° schien mir keine Substanz auf das Oel zu wirken. Gegen 240 bis 250° beginnt das für sich erhitzte Terpenthinöl isomere Producte zu bilden, auf die ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde. Diese spontane Wirkung ist übrigens sehr langsam.

*Chlorüre.* Die Einwirkung wird besonders bei Gegenwart verschiedener Substanzen beschleunigt und modificirt. Das Wasser, die Chlorüre des Calcium, Strontium, und Ammonium und vorzüglich das Fluorcalcium, alles Körper, welche bei keiner Temperatur im Terpenthinöl löslich sind, üben einen sehr auffallenden Einfluss aus. Das Rotationsvermögen und die Dichte des Terpenthinöls verändern sich in einigen Stunden, ohne dass übrigens eine Gasentwicklung oder die Bildung neuer Producte stattfindet. Die beschleunigende Wirkung der fixen alkalischen Chlorüre und des Chlorbarium ist sehr deutlich.

Veranlasst durch diese Erscheinungen, welche die Einwirkung gewisser Körper durch ihre Gegenwart so deutlich darthun, versuchte ich die Einwirkung der Chlorüre auf verschiedene Körper auszudehnen, welche bisher nur von Säuren verändert wurden.

2. *Terpenthinölhydrat.* Dieser Körper wird bekanntlich in der Hitze durch Säuren in Wasser und Terpinol ($C_{20}H_{16}$, HO) zersetzt. Die nämliche Umänderung wird durch die Gegenwart von Chlorzink bei 100° veranlasst; durch die Wärme allein, über 200°; durch die Gegenwart der Chlorüre von Calcium und Strontium, des Fluorcalcium und des Chlorwasserstoffammoniaks zwischen 160 und 180°. Bei dieser Temperatur schienen das Wasser, Chlorbaryum, die fixen alkalischen Chlorüre keine Einwirkung zu haben.

3. *Zucker.* Der Zucker bietet analoge Erscheinungen dar, welche zum grössten Theil bekannt oder vermuthet, aber bisher noch nicht unter so deutlichen Umständen bestätigt worden sind. Bekanntlich verwandelt sich der Zucker durch verdünnte Säuren in Krümelzucker unter Bindung von Wasser. Die concentrirten Säuren schwärzen ihn und scheiden Wasser ab; die Einwirkung ist in der letzten Hinsicht mit der der Wärme

analog. Eben so löst und verwandelt das Zinkchlorür die Cellulose und um so mehr den Zucker in Krümelzucker, zufolge der Beobachtungen Barreswill's.

Die auf das Terpenthinöl einwirkenden Chlorüre zeigen sich ebenfalls auf den Zucker wirksam. Die erdigen Chlorüre verwandeln ihn bei 100° nach einigen Stunden in Krümelzucker. Mit dem Chlorcalcium und vorzüglich mit dem Chlorwasserstoff-ammoniak geht die Wirkung rasch bis zur starken Bräunung des Zuckers. Diese in verschlossenen Gefässen und bei 100° bewirkten Reactionen erfordern zu ihrem Gelingen die Gegenwart einer Spur Wasser. Das Wasser allein wirkt schon unter diesen Verhältnissen aber ausserordentlich langsam auf den Zucker. Die Umwandlungen, welche der Zucker allmählich in einer im Kochen erhaltenen wässrigen Auflösung erleidet, sind übrigens bekanntlich von Soubeiran sorgfältig untersucht worden.

Das Fluorcalcium und die fixen alkalischen Chlorüre scheinen nicht die Wirkung des Wassers zu beschleunigen.

*4. Alkohol. Säuren.* Die ätherbildende Wirkung der Säuren und der Chlormetalle ist bekannt; es entstehen entweder zusammengesetzte Aether, oder eigentlicher Aether, oder gasförmige flüssige oder feste Carburete, welche dem ölbildenden Gase isomer sind.

*Wärme.* Eine Einwirkung der Wärme, welche sorgfältig und gradweise untersucht wurde, scheint bis zur Rothglühhitze nicht stattzufinden. Die dann sich zeigende Zersetzung scheint sehr complicirt zu sein; sie ist stets von der Bildung des ölbildenden Gases begleitet. Ich habe sie in verschlossenen Gefässen ohne Absatz von Kohle bewirken können; ich habe unter den Producten keinen Aether angetroffen.

*Chlorüre.* Die Einwirkung der Chlorüre ist deutlicher. Schon Magnus suchte den Alkohol durch Chlorcalcium bei 240° in Aether zu verwandeln, aber erfolglos. Ich bin glücklicher gewesen. Der absolute Alkohol beginnt, wenn er in verschlossenen Gefässen mit der reinen und krystallisirten Substanz erhitzt wird, Aether bei 300° zu entwickeln; bei 360° giebt er Aether und ölbildendes Gas und zwar ohne Veränderung des Chlorürs. Das Chlorstrontium wirkt eben so aber weniger kräftig. Das Wasser, die Chlorüre des Baryum und der Alkalimetalle, das

Jod- und Bromkalium, das Fluorcalcium, schienen mir selbst bei 360° keine Einwirkung zu haben.

*Holzgeist.* Der reine Holzgeist verhält sich eben so. Für sich allein bis 360° erhitzt, beginnt er sich beim Zusatz von Wasser schwach zu trüben. Chlorcalcium entwickelt daraus von 250° an gasförmiges Methyloxyd. Ueber 300° scheint es gleichzeitig ölartige Flüssigkeiten, ohne Zweifel Carburete, zu bilden.

Das Chlorcalcium wirkt bei 360° weder auf Aether, noch auf die wässrige Lösung des Methyloxydes.

Bei diesen Versuchen wurde das ölbildende Gas auf sehr einfache Weise nach dem von Balard entdeckten Verfahren erkannt und bestimmt. Dieses besteht in der Anwendung des flüssigen Broms zur Absorption des ölbildenden Gases. Directe Versuche zeigten, dass die Absorption augenblicklich und bis auf ein Procent genau ist, selbst bei Gegenwart von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas. Man schüttelt das Gas bei Gegenwart von Wasser mit ein wenig Brom in einem verschlossenen Gefässe.

## II.

Ich liess den Kohlenwasserstoff, welcher sich auf diese Weise in einer neutralen Flüssigkeit bei hoher Temperatur entwickelte, von Chlorwasserstoff absorbiren, um auf diesem Wege die Chlorhydrate der Aethylbasen zu erhalten.

Ich erhitzte dieses Salz zuerst mit der alkoholischen Lösung von Chlorcalcium, alsdann mit absolutem Alkohol allein. Die so erhaltenen Resultate führten mich dazu, das Chlorammonium auf das Terpenthinöl und den Zucker einwirken zu lassen, und die Versuche anzustellen, welche ich früher erwähnt habe. Die Einwirkung des Chlorwasserstoffammoniaks auf Alkohol zeigt zwei verschiedene Arten von Erscheinungen: Die Aetherbildung einestheils, die Erzeugung von Aethylbasen andererntheils.

1. *Aetherbildung.* Das Chlorwasserstoffammoniak wirkt auf den Alkohol auf dieselbe Weise, wie das Chlorcalcium. Es bewirkt die Aetherbildung schon bei 260°. Bei 400° ist die Zersetzung des Alkohols fast vollständig. Die in der Röhre erhaltene Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten: in eine wässrige und eine ätherartige. Oelbildendes Gas erzeugt sich wenig

Diese Einwirkung ist bei 360° mit dem Jodwasserstoffammoniak noch vollständiger.

2. *Erzeugung der Aethylbasen*. In der wässrigen Schicht unter dem Aether findet sich eine Mischung von Chlorhydraten (oder Jodhydraten) der Aethylbasen in Lösung. Das Aethylamin ist unter diesen Producten vorherrschend. Die Analyse des Platinsalzes bewies diess. Es wurden alle Elemente bestimmt, ausgenommen das Chlor.

Die Bildung des Aethers scheint der Bindung des Kohlenwasserstoffs durch das Chlorammonium vorauszugehen. Ich versuchte auch den Aether allein mit dem Jodwasserstoffammoniak zu erhitzen; die bis 400° erhitzte Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten: die eine war reiner Aether, die andere eine wässrige Auflösung von Jodwasserstoffäthylamin. Die Bildung von ölbildendem Gase ist kaum bemerkbar. Die Erzeugung von Wasser auf Kosten des Aethers, ohne dass gasförmiger oder flüssiger Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, stimmt mit der Bindung der Elemente des Carburets durch das Jodwasserstoffsalz überein. In diesem besonderen Falle habe ich die Gegenwart der vierten Base Hoffmann's in den erhaltenen Producten bemerkt.

Das freie ölbildende Gas, wenn es in verschlossenem Gefässe mit Jodwasserstoffammoniak erhitzt wird, wird niemals absorbirt.

Mit reinem Holzgeiste und Chlorwasserstoffammoniak bereitete ich eben so Methyloxyd, ölartige Flüssigkeiten und die chlorwasserstoffsauren Methylbasen, diese letzteren von 300° an. Zufolge der Analyse scheint das erhaltene Platinsalz wenigstens die drei ersten Methylbasen zu enthalten.

Hier geht die Bildung der Basen der Aetherbildung voran und scheint mittelst des Jodwasserstoffammoniaks von 100° an zu beginnen, wiewohl fast unmerklich und bei dieser Temperatur ausserordentlich langsam.

---

(Der Verfasser glaubt, dass sich diese Erscheinungen besser nach der älteren Aetherintheorie als nach der Aethyltheorie erklären lassen. Er hält dieselben für Contactwirkungen, im Sinne von Mitscherlich.)

---

# LXIV.
# Ueber das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Gift.

Von

***P. Gratiolet*** und ***S. Cloez.***

(*Compt. rend. t. XXXIV. No. 19, 729.*)

Unsere Versuche haben uns zu dem Resultate geführt, dass das Gift der Hautpusteln der Kröten und Erdsalamander, wenn es frisch unter die Haut eines Vogels oder einer Eidechse eingeimpft wird, eine sofortige Betäubung oder convulsivische Zufälle veranlasst, welchen ein schneller Tod folgt. Werden dieselben Substanzen in geringerer Dose kleinen Nagethieren eingeimpft, so veranlassen sie nur vorübergehende Zufälle.

Eine kleine Schildkröte (*T. mauritanica*), welche an dem rechten hintern Fuss gestochen wurde, schien anfangs nicht die Wirkungen des Giftes zu empfinden; indessen zeigte sich nach einigen Tagen eine allmähliche Erschlaffung in dem verletzten Gliede; bald traten die Symptome einer wirklichen Lähmung ein und das acht Monate aufbewahrte Thier hatte nach dieser Zeit nicht die in diesem Theile vernichtete Bewegung wiedererlangt. Diese Thatsache scheint die Möglichkeit einer partiellen Vergiftung darzuthun.

Um zu bestimmen, ob das lange Zeit aufbewahrte Gift seine activen Eigenschaften behält, trockneten wir den 25. April 1851 eine gewisse Menge (2 Grm. ohngefähr) Krötengift ein. Der aufbewahrte Stoff wurde den 16. März 1852 versucht; eine kleine Menge der etwas befeuchteten Substanz wurde einem Distelfinken eingeimpft, der fast sogleich mit den gewöhnlichen Symptomen starb.

Es war demnach erwiesen, dass das getrocknete Gift sehr lange Zeit, vielleicht für immer, seine giftigen Eigenschaften behält. —

Nach dieser Thatsache schien es uns interessant, zu versuchen, das wirksame Princip des Giftes zu isoliren, um seine Natur und die chemische Zusammensetzung zu studiren.

Das getrocknete Gift wurde zuerst in der Kälte mit rectificirtem Aether behandelt; hierauf wurde der Aether verdampft; es blieb ein Rückstand, welcher unterm Mikroskope aus Granulationen zusammengesetzt schien, die ein ölartiges Ansehen hatten und in deren Mitte man sehr kleine nadelförmige Krystalle sehen konnte.

Dieser Rückstand wurde vor seinem völligen Austrocknen einem Grünling eingeimpft. Es erfolgte sogleich ein tiefer Schlaf, der von Zeit zu Zeit durch convulsivische Erbrechungen unterbrochen wurde; der Tod folgte nach vier Minuten.

Das wirksame Princip dieses Giftes ist demnach bis zu einem gewissen Grade in Aether löslich.

Es blieb übrig, die mit Aether behandelte und von den Fetten befreite Masse zu untersuchen. Entscheidende Versuche zeigten darin sehr giftige Eigenschaften; man kann demnach annehmen, dass das Gift, wenigstens ein sehr beträchtlicher Theil dieses Giftes, nicht die ölartig erscheinende Substanz ist, welche der Aether vollkommen auflöst.

Diese jedenfalls giftige Substanz wurde sorgfältig getrocknet und gepulvert; der während des Pulverns aufsteigende Staub bewirkte ein heftiges Niesen. Das Pulver wurde mit heissem Alkohol behandelt. Der Rückstand wurde durch Filtriren getrennt und durch Auswaschen mit kochendem Alkohol von den letzten Spuren löslicher Substanzen befreit. Wir hatten demnach das in Alkohol Gelöste und den unlöslichen Rückstand zu untersuchen.

Eine ziemlich grosse Menge dieses Rückstandes wurde, schwach mit destillirtem Wasser befeuchtet, unter den Flügel eines Hänflings eingeimpft. Das Thier erlitt dadurch keinen Nachtheil. Den folgenden Tag war die kleine Wunde vernarbt und der eingeimpfte Stoff gänzlich resorbirt.

Der mit heissem Alkohol behandelte Rückstand scheint demnach keine giftigen Eigenschaften zu haben; er bildete ungefähr $^9/_{10}$ der ursprünglichen Masse.

Es blieb noch übrig, die alkoholische Lösung zu untersuchen; sie wurde im Wasserbade verdampft und hinterliess eine harzartige Masse. Diese Masse an einem Goldammer versucht, bewirkte augenblicklich heftige, fast sofort tödtliche Zufälle.

Daher ist es nicht zu bezweifeln, dass das wirksame Princip

des Krötengiftes in geringem Grade in Aether, in Alkohol aber sehr löslich ist. Es ist demnach keine eiweissartige Masse, wie man nach der allgemeinen, über die Natur der animalischen Gifte angenommenen Meinung vermuthen könnte.

Die giftige, durch Verdampfen des Alkohols abgeschiedene Substanz ist ganz löslich in stark mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser. Die Auflösung wird sofort durch Platinchlorid gelb gefällt, und giebt mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid einen reichlichen, weissen Niederschlag.

Diese den Alkaloiden zukommenden Reactionen veranlassten uns, die Einwirkung des Ammoniaks zu versuchen; wir erhielten so einen flockigen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Diese essigsaure Lösung hinterliess nach dem Verdampfen einen Rückstand von krystallinischem Ansehen, welcher einem Hänfling eingeimpft wurde. Das Thier zeigte anfangs Aufregung, Munterkeit und sodann Reizbarkeit; nach einer Stunde waren aber die Füsse gelähmt, und der Tod erfolgte unter tetanischen Zufällen in vier Stunden.

Die kleine Menge der uns zu Gebote stehenden Substanz erlaubte uns nicht, unsere Versuche weiter auszudehnen. Die von uns beobachteten Thatsachen scheinen aber die Wahrscheinlichkeit darzuthun, dass ein alkaloidisches Gift in dem Secretionsstoff der Hautpusteln der Batrachier vorhanden ist. Wir beschäftigen uns gegenwärtig damit, eine hinreichende Menge dieses Giftes zu sammeln, um zu einem entscheidenden Beweis zu gelangen, der vielleicht einiges Licht über die Natur der animalischen Gifte werfen könnte.

Noch erwähnen wir, dass bei allen Vögeln, welche den Versuchen unterworfen wurden und starben, die halbzirkelförmigen Kanäle des Ohres stets sofort mit Blut angefüllt gefunden wurden.

---

# LXV.

# Ueber die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen.

Von

C. Becquerel.

(*Auszug.*)

(*Compt. rend. XXXIV, No.* 16, 574.)

Die chemischen Veränderungen, welche feste, mehr oder weniger unlösliche Körper in Berührung mit mehr oder weniger schwach auf sie einwirkenden Auflösungen mit oder ohne Beihülfe elektrischer Kräfte erleiden, sind seit langer Zeit der Gegenstand meiner Untersuchungen, die ich sowohl wegen der Principien, die daraus hervorgehen, als auch wegen ihrer Anwendungen in den Naturwissenschaften, den Künsten und der Industrie unternahm. Ich bemühte mich zuerst die Erscheinungen mit Hülfe der Elektricität zu erzeugen, dann indem ich nur die Affinitäten wirken liess; von diesem Gesichtspunkte aus betrachte ich die Elektrochemie.

Das Studium der langsamen Einwirkungen ist im Allgemeinen vernachlässigt worden, weil es oft mehr oder weniger lange Zeit und die Mitwirkung der Elektricität erfordert, welche bisher als eine accessorische, den Affinitäten untergeordnete Kraft angesehen wurde. Man darf gegenwärtig nicht in Zweifel ziehen, dass die bei der Berührung der festen und flüssigen Körper entwickelte Elektricität einen chemischen Ursprung habe, wer diese Wahrheit leugnete, würde die Beziehungen verkennen, welche die elektrischen Kräfte und die Affinitäten verbinden, und die dazu dienen, um eine Menge chemischer Wirkungen hervorzurufen, die unbemerkt geblieben wären, wenn man sie nicht zu benutzen gesucht hätte.

Die elektrischen Kräfte, obwohl ganz den Affinitäten untergeordnet, dürfen nicht nur als einfache, accessorische Kräfte betrachtet werden; denn in vielen Fällen und besonders in den

langsamen Wirkungen, werden sie oft Ursachen, welche nur chemische Wirkungen hervorzurufen oder den bereits begonnenen eine grössere Energie zu geben im Stande sind. Wenn demnach zwei sich berührende Körper, ein fester und ein flüssiger, sehr langsam auf einander einwirken, so dass sie unbemerkliche chemische Wirkungen hervorrufen, so kann man mittelst eines dritten Körpers unter passenden Verhältnissen den Affinitäten eine neue Energie mittheilen, und diese Wirkungen werden dann deutlicher. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren dann fast stets, wiewohl sie unlöslich sind.

Ich führe mehrere bemerkenswerthe Beispiele an von der Vermittelung der Elektricität bei den langsamen chemischen Wirkungen und erwähne unter andern folgenden Versuch: Man nimmt eine Flasche, welche eine Auflösung von Chlornatrium enthält, die 3 oder 4° an Araeometer zeigt; auf diese Flüssigkeit legt man horizontal eine dünne runde Eisenplatte, in deren Mitte Kupfer- oder Platindraht spiralförmig aufgerollt ist; der Stiel, welcher die Platte hält, ist von Kupfer oder Platin und geht durch den Kork, welcher die Flasche unvollkommen verschliesst. Man taucht die Platte so weit hinab, bis die Oberfläche etwas von der Auflösung bedeckt ist. Die elektro-chemische Wirkung zeigt sich bald durch Oxydation des Eisens unter dem vereinigten Einflusse der Luft und des Wassers. Das an dem Theile des Kupfer- oder Platindrahtes, welcher die Flüssigkeit berührt, abgeschiedene Natron steigt, wegen der Anziehung von Kohlensäure an der Spirale, in die Höhe, bis es damit gesättigt ist; das gebildete kohlensaure Natron krystallisirt zwischen den Windungen des Drathes in rhombischen Prismen. Man erhält auf diese Weise die Carbonate des Kalis und mehrerer erdigen Oxyde krystallisirt.

Ich gehe nun zu einer andern Art von Erscheinungen.

### *Einwirkungen verschiedener alkalischer oder metallischer Auflösungen auf den Kalkstein ($CaO, CO_2$).*

*1. Bildung des neutralen phosphorsauren Kalks ($2CaO, PO_5, 4HO$).* Lässt man langsam unter Vermittlung von Kohlensäure eine Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak von 5° auf ein Stück Kalkstein einwirken, so erscheinen allmählich auf der Oberfläche grade rhombische Prismen, welche zweiflächig zuge-

spitzt sind, und die Zusammensetzung des neutralen phosphorsauren Kalks haben.

Man erhält diese Verbindung sehr rein, wenn der kohlensaure Kalk durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten worden war. —

2. *Kohlensaures Bleioxyd.* ($PbO, CO_2$). Man erhält diese Verbindung wie das natürliche krystallisirt, wenn man langsam mehrere Monate hindurch auf Kalkstein eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd oder von Chlorblei einwirken lässt; die Krystalle bilden grade rhombische, oder regelmässige sechsseitige Prismen, oder auch sechsseitige Prismen mit Zuspitzungen.

3. *Zweibasisches kohlensaures Kupferoxyd (Malachit).* ($2CuO, CO_2, 2HO$). Ich lehrte bereits vor zwanzig Jahren ein Verfahren kennen, durch welches man Malachit erzeugen kann. Hier werde ich das Verfahren viel ausführlicher als früher mittheilen.

Wird ein Stück grober, poröser Kalkstein in eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd von 12 bis 13° Baumé getaucht, so entwickelt sich Kohlensäure, während sich salpetersaurer Kalk, welcher sich löst, und unlösliches basisches salpetersaures Kupferoxyd bildet, das sich in hellgrünen, nadelförmigen Krystallen auf den Kalkstein niederschlägt. Die Reaction erstreckt sich allmählich durch Einsaugung von Aussen nach dem Innern und bleibt nur dann stehen, wenn das basisch-salpetersaure Salz so die Zwischenräume verstopft, dass sich die Capillarität nicht mehr äussern kann.

Wenn man nun das mit Krystallen von basisch-salpetersaurem Kupferoxyd bedeckte Stück Kalkstein in eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Alkali von 5 bis 6° B. eintaucht, so wird man bald bemerken, dass diese Krystalle allmählich eine grüne Farbe annehmen, welche von der Bildung basischen kohlensauren Kupferoxydes (Malachit) herrührt. Einige Tage genügen zur vollständigen Umwandlung; wenn die Operation sehr verlängert wird, so geht die grüne Farbe in eine himmelblaue über, in Folge der Bildung eines Doppelkarbonates von Kupfer und Natron. Diese neue Verbindung krystallisirt in sehr kleinen glänzenden Krystallen, welche stark dem Kalksteine anhaften.

Bei einem vor acht Jahren mit dem doppelt-kohlensauren

Kali angefangenen Versuche erhielt ich schöne blaue Krystalle von einem Millimeter Seite; die Krystalle sind grade rechtwinklige Prismen, deren abgestumpfte Kanten der Basis ein unvollständiges Oktaeder geben, welches noch einen geringen Theil dieser Base beibehält. Diese Form gleicht der des arseniksauren Kupferoxydes.

Es kommt zuweilen, vorzüglich bei einer concentrirten Auflösung von Bicarbonat vor, dass die Reaction des alkalischen Bicarbonats kein grünes sondern ein blaugrünliches Product erzeugt, dessen Natur schwer zu erkennen ist, in Folge seiner Mischung mit dem zweibasischen Carbonat. Die Analyse der vorher beschriebenen, verschiedenen Producte zeigt, dass, wenn man 1 Aequivalent zweibasisches salpetersaures Kupferoxyd auf 1 Aeq. doppeltkohlensaures Natron wirken lässt, 2 Aeq. zweibasisches kohlensaures Kupferoxyd und 1 Aeq. salpetersaures Natron erzeugt werden.

Bei den vorhergehenden Erscheinungen zeigt sich eine bemerkenswerthe Wirkung: Das durch doppelte Zersetzung mit kohlensaurem Kalk und salpetersaurem Kupferoxyd gebildete basisch-salpetersaure Kupferoxyd besteht aus einem pulverförmigen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung unverändert zu sein scheint; demnach bleibt bei der Substitution von einem Aequivalente Salpetersäure durch 2 Aeq. Kohlensäure die Form unverändert. Diese Art von doppelter Zersetzung, welche in der Natur häufig vor sich geht, offenbart uns wahrscheinlich die Art der Bildung gewisser Epigenien.

Der abgeschiedene, dem Kalkstein anhaftende Malachit bildet kleine seidenartige Knollen, wie man ihn häufig in der Natur antrifft; er besitzt wenig Härte, vielleicht wird man ihm mehr Härte ertheilen können, wenn man ihn noch langsamer bilden lässt. Diese Verbindung erleidet weder im kochenden Wasser noch an der Luft eine Veränderung.

Während der Umwandlung des zweibasischen kohlensauren Kupferoxyds in Doppelcarbonat treten aus dem Innern des Kalksteins mehr oder weniger dünne Fäden von kohlensaurem Kalk heraus, welche gewunden und spitz sind. Sie bilden sich, indem aus den Spalten Ströme der concentrirten Auflösung von salpetersaurem Kalk heraustreten, welche durch die Reaction des salpetersauren Kupferoxyds auf den Kalkstein entsteht.

Sobald diese Auflösung mit dem doppelt-kohlensauren Natron in Berührung kommt, bildet sich kohlensaurer Kalk, indem der flüssige Strom fest wird.

Es ist wesentlich, salpetersaures Kupferoxyd anzuwenden, das frei von Sulphat ist, um die Bildung von schwefelsaurem Kalk zu vermeiden, der auf dem Kalkstein krystallisiren würde.

Der gebildete Malachit hat ein mattes Ansehen; um ihm seinen gewöhnlichen Glanz und die dem Malachit eigenthümliche Farbe zu geben, ist es wegen seiner geringen Härte nöthig, ihn mit einem Firniss von Gummi-Lack zu überziehen und dann allmählich mit Bimstein und Tripel zu poliren.

Ich habe ein 4 Decimeter hohes Gefäss von Grobkalk der Umgegend von Paris, welches $^1/_2$ Millimeter dick mit Malachit bedeckt ist. Allerdings bietet dieser Malachit nicht die schönen concentrischen Zonen dar, welche diesem Mineral den so hohen Preis geben; aber man kann sie vielleicht erhalten, wenn man einen concentrische Lagen enthaltenden Kalkstein anwendet; wenigstens glaube ich diess nach einigen damit gemachten Versuchen.

Wenn man den mit basisch-salpetersaurem Kupferoxyd bedeckten Kalkstein in eine verdünnte Kalilösung anstatt in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron eintaucht, so ändern sich die Reactionen; es findet Zersetzung des basisch-salpetersauren Kupferoxyds, Bildung von salpetersaurem Natron und Abscheidung von Kupferoxydhydrat (CuO, HO) in sehr feinen, blauen, dem Kalkstein anhängenden und an der Luft unveränderlichen Krystallen statt. Diese Krystalle sind verworren auf der Oberfläche des Kalksteins gruppirt, und haben ein angenehmes Aussehen.

Wenn man das Kupferoxyd CuO, HO, mit dem gefällten kohlensauren Kalk bereitet und es nach vorherigem Auswaschen mit kaltem Wasser in der Leere trocknet, so erhält man ein schön blaues, an der Luft unveränderliches Pulver, welches dem unter dem Namen *Cendres bleues* bekannten Bergblau gleicht, das seit langer Zeit in England nach einem unbekannten Verfahren bereitet wird.

Da mir die Analyse zeigte, dass dieses Product die nämliche Zusammensetzung wie das Hydrat CuO, HO hat, welches man durch Eingiessen einer Kali- oder Natronlösung in Kupfer-

oxydsalzlösung erhält, so muss man daraus schliessen, dass sich beide nur durch den Molekularzustand unterscheiden und dass das erstere beständiger ist, als das zweite.

4. *Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd (Brochantit).* — Dieses Mineral kann mit der grössten Leichtigkeit und mit dem den natürlichen Exemplaren eigenthümlichen Ansehen erhalten werden, wenn man mehrere Monate hindurch ein Stück porösen Kalkstein mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Berührung bringt. Es scheiden sich allmählich auf der Oberfläche des Kalksteins kleine krystallinische Knollen von hellgrüner Farbe und eine grosse Menge von Krystallen von schwefelsaurem Kalk aus. Das basisch-schwefelsaure Kupferoxyd kann man ebenfalls in zweibasisches kohlensaures Kupferoxyd verwandeln, wenn man es einige Zeit mit einer Auflösung von doppelt-kohlensaurem Natron in Berührung bringt.

Ich erhielt noch andere Producte durch Einwirkung des Kalksteins auf andere Metalllösungen, welche ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde.

*Producte der Einwirkung der alkalischen Lösungen auf schwefelsauren Kalk ($CaO, SO_3$).*

1. *Arragonit ($CaO, CO_2$).* Ich habe in einer früheren Abhandlung gezeigt, dass man den in primitiven Rhomboedern krystallisirten, kohlensauren Kalk erhalte, wenn eine schwache Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron (von 2°) auf Platten von schwefelsaurem Kalk (Gyps von Montmartre) einwirkt. Wenn man eine Auflösung von 5 bis 6° anwendet, so krystallisirt der kohlensaure Kalk in rechtwinkligen Prismen, das heisst, es bilden sich Krystalle von Arragonit. Diese Krystalle scheinen durch die Vereinigung mehrerer anderer, welche die primitive Form mit Modificationen darbieten, gebildet zu werden.

Es ist demnach erklärlich, warum sich der Arragonit in den gyps- und den salzführenden Schichten, wie in Spanien, den Pyrenäen, Salzburg, Sicilien u. s. w., findet, in denen sich die zu seiner Bildung nöthigen Bedingungen vorfinden.

2. *Krystallinischer kohlensaurer Kalk.* Wenn Platten von schwefelsaurem Kalk mehrere Monate hindurch in eine Kaliauflösung von 10° in eine unvollkommen verschlossene Flasche

eingetaucht werden, so verwandeln sie sich in kohlensauren Kalk von krystallinischer Textur. Bei dieser Umwandlung findet ebenfalls Substitution der Schwefelsäure des Gypses durch die Kohlensäure der Luft statt.

---

# LXVI.

# Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf die Pyrophosphate, Metaphosphate, Cyanüre u. s. w.

Von

*Alvaro Reynoso.*

(*Compt. rend. XXXIV, Nr.* 21. 795.)

Die nachstehenden Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Man bringt die Substanz mit Wasser in eine unten verschlossene grüne Glasröhre, schmilzt das andere Ende vor der Lampe zu und bringt die Röhre in einen Flintenlauf, welche an dem einen Ende mit dem Hammer zugeschlagen und am andern mit einer Schraube verschlossen wird. Dieser Flintenlauf wird in einem Oelbade 5 bis 6 Stunden lang bis auf 280 und 300° erhitzt. Man muss die Versuche auf diese Weise anstellen um sich vor Unfällen zu sichern, die sich häufig ereignen, denn es explodiren von 10 Röhren wenigstens 8. Unter diesen Umständen ist der Versuch weniger gefährlich. Man darf indessen auch keine anderen Vorsichtsmassregeln vernachlässigen, denn zuweilen wird der Flintenlauf mit hinweggeschleudert, wenn die Röhren explodiren. Auch das Oel kann herausgeschleudert werden und Feuer fangen.

Ein anderer Unfall, der sich vorzüglich dann ereignet, wenn das Oel zum ersten Male erhitzt wird, ist der, dass dieses sich in Folge des Aufschäumens entzündet.

*Pyrophosphate.* Die Pyrophosphate des Kali und Natron verwandeln sich beim Erhitzen mit Wasser auf 280° in die

Phosphate des Kali und Natron von der Formel $2MO, HO, PO_5$.

Wenn mit Wasser ein Pyrophosphat erhitzt wird, welches ein unlösliches Phosphat zu bilden vermag, so zersetzt es sich in ein saures Phosphat, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in ein dreibasisches Phosphat, welches sich fast stets krystallisirt abscheidet. Diese Reaction geschieht nach folgender allgemeinen Formel:

$$(2MO, PO_5)^2 + 2HO = 3MOPO_5 + MOPO_5, 2HO.$$

Indessen ist die Reaction nicht immer so einfach, wenn das saure Phosphat fähig ist, eine Zersetzung durch die Wärme zu erleiden; alsdann zersetzt sich das saure Phosphat selbst in dreibasisches Phosphat und in Phosphorsäure, welche gelöst bleibt,

$$(MOPO_5, 2HO)^3 = 3MOPO_5 + (PO_5 3HO)^2,$$

so dass dann in der Flüssigkeit nur Phosphorsäure enthalten ist, während alles metallische Phosphat im Niederschlage sich befindet.

Ich glaubte, dass noch andere Fälle vorkommen könnten, in welchen das saure Phosphat durch Reaction auf das dreibasische Phosphat das gewöhnliche Phosphat, $2MO, HO PO_5$, bilden könnte. Indessen geschieht diess niemals mit einem Pyrophosphat, welches ein unlösliches dreibasisches Phosphat bilden kann; ich überzeugte mich davon, als ich saures phosphorsaures Silberoxyd mit dreibasischen Phosphate kochte.

Die Zersetzung des sauren Phosphates kann theilweise oder vollständig sein.

Werden die Pyrophosphate des Zinks, Silbers, Kobalts, Nickels und des Kadmiums mit Wasser erhitzt, so zersetzen sie sich in saure Phosphate, welche in der Flüssigkeit gelöst bleiben und in dreibasische Phosphate, welche sich niederschlagen. Die Reaction ist sehr deutlich bei dem pyrophosphorsauren Silberoxyd, welches weiss ist und beim Erhitzen in gelbes dreibasisches Phosphat übergeht, welches sehr leicht von dem in der Flüssigkeit gelösten sauren Phosphate durch Decantiren getrennt werden kann.

Die Pyrophosphate des Bleis, Kupfers und des Eisens zersetzen sich ebenfalls in saure Phosphate und in dreibasische Phosphate, aber die sauren Phosphate werden zum Theil zer-

setzt, so dass mehr oder weniger grosse Mengen sauren Phosphates in Lösung bleiben.

Endlich zersetzen sich die Pyrophosphate des Urans und des Kalks in Phosphorsäure und in dreibasisches Phosphat, in Folge der Zersetzung des sauren Phosphates. Beim pyrophosphorsauren Kalk bleiben zuweilen unmerkliche Spuren von Kalk in Lösung, während die Menge der freien Phosphorsäure sehr beträchtlich ist.

Wird der saure phosphorsaure Kalk mit Wasser auf 280° erhitzt, so zersetzt er sich in dreibasisches Phosphat und in Phosphorsäure. Die Zersetzung ist aber niemals so vollständig als die, welche bei der Bildung des sauren Phosphates durch Zersetzung des Pyrophosphates stattfindet; ferner geschieht sie langsamer und es bildet sich krystallisirter phosphorsaurer Kalk.

Die sauren Phosphate besitzen einige gemeinschaftliche Eigenschaften; sie werden alle durch absoluten Alkohol gefällt; es bildet sich ein amorphes Hydrat von dreibasischem Phosphat und Phosphorsäure, welche in der Flüssigkeit nebst einer mehr oder minder grossen Menge sauren Phosphates gelöst bleibt, das durch Alkohol nicht vollständig gefällt worden ist. Das Phosphat, welches durch Fällen des sauren Kobaltphosphates mittelst Alkohol erhalten wird, ist rosenroth und hat zur Formel:

$$3CoO, PO_5, 8HO;$$

das des Zinks hat die Formel:

$$3ZnO, PO_5, 6HO.$$

Alle diese sauren Phosphate haben die Eigenschaft, eine gewisse Menge dreibasisches Phosphat zu lösen, welches sie beim Kochen wieder abscheiden. Sie stellen alle gummiartige Massen dar, ohne irgend einen Anschein von Krystallisation.

Alle erhaltenen dreibasischen Phosphate sind wasserhaltig und grösstentheils krystallisirt.

Das phosphorsaure Kupferoxyd ist dunkelgelblichgrün. Es zeigt sich in etwas spitzen Oktaëdern, welche kreuzweise gruppirt sind. Die Oktaëder scheinen denen des natürlichen Kupferphosphates mit 6 p. C. Wasser ähnlich zu sein. Das Phosphat des Kobalts hat die nämliche Form, wie die des Kupfers, aber die Krystalle sind kleiner. Es ist rosenroth, verliert beim Erhitzen sein Wasser und wird violett.

Das Phosphat des Kalks krystallisirt in rechtwinklichen Tafeln.

Das Kalkphosphat, welches durch Erhitzen des sauren Phosphates erhalten wird, erhält man in undeutlichen, an den Enden abgestumpften Prismen.

Das Zinkphosphat wurde in zwei Formen erhalten: 1) in grossen abgeplatteten Prismen, welche symmetrische Modificationen auf allen ihren horizontalen Kanten darboten; 2) in Blättern.

Das Bleiphosphat erhält man in rhomboidalen Tafeln.

Alle diese Krystalle, mit Ausnahme derer des Kupfers und des Kobalts, welche nicht untersucht wurden, lassen beim Durchgang des polarisirten Lichtes das Bild wieder erscheinen und geben Farben durch das Prisma.

Ich habe noch andere Eigenschaften bei den Phosphaten beobachtet.

Wird das Silberphosphat in einer Platinschale noch nicht zum Glühen erhitzt, so wird es dunkelorangeroth; beim Erkalten nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an.

Das mit Quecksilberchlorid gekochte pyrophosphorsaure Natron bildet Quecksilberoxychlorür von der Formel $HgCl, 4HgO$.

Das pyrophosphorsaure Uranoxyd ist, wenn es so eben gefällt ist, körnig. Ueberlässt man es auf dem Filter einige Tage sich selbst, so ballt es sich zusammen, wird durchsichtig, sehr zerbrechlich und besitzt einen muscheligen Bruch.

Dieselbe Erscheinung zeigt das pyrophosphorsaure Nickeloxyd.

*Metaphosphate.* Werden die Metaphosphate mit Wasser auf 280° erhitzt, so zersetzen sie sich in dreibasische Phosphate, saure Phosphate und Phosphorsäure:

$$(MO, PO_5)^6 + 12HO = 3MO, PO_5 + (MOPO_5, 2HO)^2 + (3HO, PO_5)^2.$$

Wenn die sauren Phosphate bei 280° nicht bestehen können, so zersetzen sich dann die Metaphosphate in dreibasische Phosphate und Phosphorsäure. Diess geschieht mit dem Metaphosphorsauren Kalk:

$$(CaOPO_5)^6 + 12HO = (3CaOPO_5)^2 + (2HOPO_5)^4.$$

*Jodür und Bromür des Cyans.* Da nach Pelouze, die Cyanwasserstoffsäure im Wasser in ameisensaures Ammoniak umgewandelt wird, und da das Jodür und Bromür des Cyans

betrachtet werden kann als Cyanwasserstoffsäure in welcher das Brom und Jod den Wasserstoff vertreten, so wünschte ich zu erfahren, welches die Einwirkung des Wassers auf diese Verbindungen sein würde.

Werden sie der Einwirkung des Wassers bei 280° unterworfen, so zersetzen sie sich in Kohlensäure und in Jodwasserstoff- oder Bromwasserstoffammoniak:

$$C_2BrN + 4HO = (CO_2)_2 + BrH, NH_3$$
$$C_2JN + 4HO = (CO_2)_2 + JH, NH_3.$$

Indessen müssen diese Producte von secundären Zersetzungen herrühren. Da die bromirte oder jodirte Ameisensäure nicht bestehen kann, ohne sich in Kohlensäure und Jodwasserstoff zu zersetzen, so lässt sich die Reaction leicht erklären.

*Cyanüre.* Wenn die Cyanüre des Silbers und des Quecksilbers in verschlossenen Röhren bis 280° erhitzt werden, so zersetzen sie sich in kohlensaures Ammoniak und in metallisches Silber und Quecksilber. Das Silber ist zuweilen sehr gut krystallisirt. Die andern Cyanüre zersetzen sich in ameisensaures und kohlensaures Ammoniak und in Metalloxyde.

Das Ferrocyanür und das Ferrocyanid des Kalium zersetzen sich vollständig in ameisensaures Kali, kohlensaures Ammoniak und Eisenoxyd.

*Sulphocyanüre.* Wird das Schwefelcyankalium mit Wasser bis zu 280° erhitzt, so zersetzt es sich in doppeltkohlensaures Kali und in Schwefelwasserstoff-, Schwefelammonium:

$$C_2NKS_2 + 6HO = KO(CO_2)_2, HO + (SH)_2NH_3.$$

*Organische Basen.* Ich habe nicht das Verhalten aller organischen Basen untersucht. Aber zufolge einiger Versuche glaube ich schliessen zu können, dass die organischen Basen, wenn sie bis 240 oder 260° mit Wasser erhitzt werden, die nämlichen flüchtigen Basen bilden, wie durch Erhitzen mit Kali. So habe ich mit dem Narkotin das Metacetamin und mit dem Chinin das Chinolein erhalten. Bekanntlich erhielt die letztere Base Gerhardt, als er Chinin mit ätzenden Alkalien erhitzte.

# LXVII.
# Ueber die Veränderungen der Bronzen, welche zum Beschlagen der Schiffe angewandt werden.

Von

*Bobierre.*

(*Compt. rend.*, *tom.* XXXIV, *Nr.* 18. 688.)

Durch die Veränderung der zur Schiffsbekleidung des Schiffes *Sarah* angewandten Bronze wurde ich veranlasst, vergleichungsweise die Eigenschaften seiner Legirung und derjenigen vieler anderer Beschläge zu untersuchen, deren Dauerhaftigkeit in der See mir bekannt war. Ich erkannte bald, dass die Dauerhaftigkeit der Bronze durch die Art ihrer Zusammensetzung bedingt werde, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgehen wird.

Die erste Probe von Bronze, welche ich untersuchte, war von dem Schiffs-Beschlage der Sarah. Sie war im März 1849 verwendet worden, hatte sich aber an einigen Stellen im Mai 1850 schon so durchlöchert, dass man sie zu Calcutta erneuern musste.

Der Beschlag der Sarah war fast gleichmässig abgenutzt, nur hatte er am Vordertheil und den Seiten am meisten gelitten. Das Metall war mit einem weissgrünlichen Beschlage bedeckt, in welchem ich 22,2 p. C. Zinnoxyd fand. Die Farbe der Legirung näherte sich mehr der des Kupfers als der der Bronze. Gewisse Platten waren unversehrt, andere waren auf der Oberfläche angegriffen und zeigten gekrümmte Linien. Die am meisten angegriffenen Platten waren ganz durchlöchert. Beim ersten Anblick sah man, dass das Korn grob, wenig dicht, der Glanz mittelmässig und die Legirung heterogen war. Der Mangel an Homogenität in der Bronze zeigte sich vorzüglich auf dem frischen Bruche, man erkannte leicht Auftreibungen in der Masse, und vorzüglich Zinnflecke, welche die unvollkommene

Vertheilung des Metalles darthaten, was dem Kupfer gegenüber das positive Element vertreten sollte.

Da ich wusste, dass das Paquetboot Ferdinand während zehnjähriger Schifffahrt ein und denselben Bronzebeschlag behalten hatte, verschaffte ich mir eine Platte von dieser Legirung. Ich erhielt auch ein Stück Bronze, von dem Beschlage der Aline, welche mehrere Jahre der Einwirkung des Seewassers ohne eine sichtbare Veränderung widerstanden hatte. Ich verschaffte mir auch noch einige Platten von der Sarah, welche in verschiedenen Graden eine Veränderung erlitten hatten.

Meine analytischen Versuche machte ich vergleichungsweise mit diesen verschiedenen Metallsorten, der Anblick allein liess einen sehr bedeutenden Unterschied zwischen den ausgezeichneten Bronzen des Paquetbotes Ferdinand und der Aline und der fehlerhaften Legirung der Sarah erkennen. Diese Bronzen besassen nämlich eine Farbe welche sich mehr der des Kanonenmetalls als der des Rothkupfers näherte; ihr Korn war vollkommen fein, ihre Textur zeigte sich auf dem Schnitte ganz homogen; ihre Härte war grösser. Endlich hatten sie sich gleichmässig abgenutzt; ihre Dicke war an allen Punkten dieselbe, und die zersetzende Einwirkung des Seewassers wurde nur durch eine Reihe paralleler Linien von einigen Millimetern Länge angedeutet.

In allen bronzenen Beschlägen, fand ich eine nachweisbare Menge Arsenik. Ich bestimmte dieses jedoch nicht, da seine Gegenwart in der Legirung keinen Schaden verursacht.

Es folgen hier die Analysen der verschiedenen Sorten:

In 1000 Theilen angewandter Substanz:

| Producte. | Kupfer. | Zinn. | Blei. | Arsenik. | Beobachtungen. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Vollkommen durchlöcherte Platte d. Sarah (Leebord) | 971 | 24 | 5 | Spuren | |
| 2. Durchlöcherte Platte d. Sarah (Steuerbord) | 968 | 24 | 8 | Spuren | |
| 3. Platte in gutem Zustande (nämliches Schiff, Leebord) | 959 | 29 | 12 | Spuren | |
| 4. Platte in gutem Zustande (nämliches Schiff, Steuerbord) | 960 | 31 | 9 | Spuren | |
| 5. Platte in sehr gutem Zustande (nämliches Schiff, Steuerbord) | 952 | 35 | 13 | Spuren | Das analysirte Stück wurde von der besten Stelle der Platte gewählt. |
| 6. Platte eines Beschlages, welcher sich mittelmässig erhalten hatte | 959 | 34 | 7 | Spuren | Vom Rheder Herrn de la Brusse zu Nantes erhalten. |
| 7. Beschlag des Paquetboots Ferdinand, welcher 10 Jahre in d. See gewesen war | 953 | 41 | 6 | Spuren | |
| 8. Anderes Stück des nämlichen Beschlages (dasselbe Ansehen) | 847 | 44 | 9 | Spuren | |
| 9. Beschlag der Aline, welche lange zur See gewesen war | 935 | 55 | 10 | Spuren | |
| 10. Nägel von schön aussehender Bronze, zum Schiffsbau dienend | — | 66 | — | — | |
| 11. Aehnliche Legirung von Varuz, Giesser zu Nantes erhalten. Schönes Ansehen | — | 56 | — | — | |

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor:

Dass das positive Metall in den fehlerhaften Legirungen in sehr geringer Menge enthalten ist;

Dass man bis zu einem gewissen Grade eine Proportionalität der Menge der oxydablen Metalle und der Veränderlichkeit der Legirung nachweisen kann;

Dass die dauerhaften Beschläge mindestens 4 p. C. Zinn in der Legirung enthalten;

Endlich, dass das Korn der fehlerhaften Legirung grob und ihre Farbe schlecht ist, dass Zinnflecken in ihr vorkommen, kurz, dass das positive Metall in der Masse schlecht vertheilt ist, wenn es in geringerer Menge als 4 p. C. vorhanden ist.

# LXVIII.

# Ueber den Gebrauch des Collodium in der Photographie.

Von

***Bingham.***

(*Compt. rend. tom.* XXXIV, 19. 725.)

Obwohl mittelst Eiweiss auf dem Glase recht schöne Bilder erzeugt werden, so hat doch dieses Verfahren das Unangenehme, dass, um ein Bild zu erhalten, die Platten lange Zeit der Camera obscura ausgesetzt werden müssen, so dass sich dieses Verfahren nur bei Landschaften und Architecturen nicht aber bei Portraits anwenden lässt.

Ich werde jetzt die Details eines Verfahrens mittheilen, durch welches man mittelst Collodium auf Glas Bilder erhält, die denen auf mit Eiweiss überzogenen Platten nicht nachstehen und die Daguerreotype selbst an Empfindlichkeit für das Licht übertreffen.

In einer 1850 zu London veröffentlichen Brochüre habe ich die Anwendung des Collodium in der Photographie angegeben. Das Verfahren ist sehr einfach, es besteht einfach in der Substitution des Eiweisses nach Niepce durch eine Schicht Collodium. Jedem Arbeiter, der an die Behandlung des Glases mit Eiweiss gewöhnt ist, wird das Verfahren mit Collodium gelingen.

Um ein Bild zu erhalten, kann man zwei oder drei verschiedene Verfahren befolgen, welche ich angeben werde. Ich theile die Behandlung in vier verschiedene Operationen ein.

1. Die Bereitung des Collodium.
2. Die Anwendung des Collodium auf der Platte.
3. Die Entwickelung des Bildes.
4. Die Fixirung.

*Bereitung des Collodium.* Das Collodium wird bereitet, indem man Schiessbaumwolle in Aether löst. Es ist nöthig, dass Schiessbaumwolle und Aether vollkommen rein sind, d. h., dass sie nicht die geringste Menge Schwefelsäure oder Salpetersäure enthalten.

Das Collodium ist mehr oder weniger flüssig, je nach den angewandten Verhältnissen der Schiessbaumwolle und des Aethers. Es muss so flüssig sein, dass es, auf eine Glasplatte gegossen, fliesst und sich leicht auf der ganzen Oberfläche ausbreitet. Wenn es zu dick ist, setzt man reinen Aether hinzu. Wenn das Collodium zu dick ist, so ist es schwierig eine gleichförmige Oberfläche zu erhalten, wenn es im Gegentheil zu flüssig ist, so wird seine Empfindlichkeit sehr schwach.

Man giesst das Collodium in ein sechs Unzen fassendes Glas, welches 53 Gran Jodammonium und 2 Gran Fluorkalium mit 4 oder 5 Tropfen destillirtem Wasser enthält. Das Jodammonium darf nicht vollkommen im Wasser gelöst sein, die Wassermenge darf also nicht hinreichend sein, um alles zu lösen. Es genügt, dass das Salz fast gelöst ist; die Auflösung geschieht durch den Zusatz des Collodium.

Das Folgende erklärt, wie wichtig es ist, diese Details zu beachten.

Wenn der Mischung zu viel Wasser zugesetzt wurde, so wird die Collodiumschicht nicht gut auf der Platte halten, und im Bade des salpetersauren Silberoxydes abgelöst werden. Die Flasche muss ein oder zweimal umgeschüttelt werden, alsdann lässt man die Flüssigkeit durch Absetzen sich klären; ihre Farbe wird blassgelb sein: wenn aber der Aether oder das Collodium noch eine Spur einer Säure enthielte, so würde eine Zersetzung des Jodammonium stattfinden, Jod würde frei werden und der Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe ertheilen.

Diese Methode ist die kürzeste, sie bietet aber etwas mehr Schwierigkeiten dar, als die mit jodürtem Collodium, welche ich jetzt mittheilen will.

In ein Sechsunzenglas werden 12 Gran Jodkalium und 7 bis 8 Gran Jodsilber gebracht; man fügt einige Tropfen Wasser hinzu, aber nicht mehr als zur Lösung des Jodkalium nöthig ist. Alsdann füllt man das Glas mit Collodium, das den richtigen Grad der Flüssigkeit besitzt; schüttelt ein oder zweimal um und lässt das Gemisch zwei oder drei Tage stehen, bis es vollkommen durchsichtig wird. Es muss fast weiss sein, gewöhnlich ist es etwas gelblich.

*Zweite Operation. Zubereitung der Platte.* Die Glasplatte wird auf ein Stück Guttapercha befestigt: dieses haftet

wenn es erwärmt ist, leicht an dem Glase. Mittelst Baumwolle, einigen Tropfen Ammoniak und Tripel wird das Glas gerieben, indem man wie bei der Daguerreotypplatte kleine Kreise beschreibt. Alsdann wird mit einem Baumwollenbäuschchen der auf dem Glase zurückgebliebene Tripel entfernt, und eine zweite Mischung von Tripel und Alkohol darauf gebracht und wie das erstemal gerieben. Es bleiben vielleicht noch einige Tripeltheilchen und Baumwollenfasern zurück. Um diese zu entfernen giesst man etwas reinen Alkohol auf, macht ein dichtes Bäuschchen, und reibt die Platte mit der grössten Sorgfalt; endlich reibt man mit einem neuen trocknen Bäuschchen. Man erkennt es, ob sie zur Anwendung tauglich ist, wenn sich beim Anhauchen die Feuchtigkeit gleichmässig auf der ganzen Oberfläche verdichtet. Während die Platte stets an ihrem Griffe von Guttapercha gehalten wird, giesst man langsam Collodium darüber und neigt sie von einer Seite zur andern, so dass sich die Flüssigkeit gut bis in die Ecken ausbreitet; die überschüssige Flüssigkeit wird an einer der Ecken in die Flasche zurückgegossen.

Die Platte wird alsdann mit sehr feinen Streifen bedeckt erscheinen, welche alle perpendiculär in der Richtung des Abflusses sind: neigt man sie in einer anderen Richtung so verschmelzen die Streifen und die Schicht wird dünn und gleichförmig. Ehe das Collodium eintrocknet, bringt man die Platte mit der präparirten Oberfläche nach unten gerichtet, in ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd.

Dieses Bad muss auf eine Unze Wasser 40 Gran salpetersaures Silberoxyd enthalten. Die Oberfläche wird nicht sofort benetzt. Es gehört eine gewisse Zeit dazu, dass der Aether sich mit dem Wasser vermischt; man lässt demnach die Platte wenigstens eine halbe Minute im Bade, ohne dass sie den Boden des Gefässes berührt, indem sie mittelst eines Häkchens von Silber oder Platin festgehalten wird.

Sobald man bemerkt, dass die Platte sich mit einer gleichförmigen weisslichen Schicht bedeckt, und das Wasser gut auf der ganzen Oberfläche fliesst, entfernt man sie und bringt sie sogleich in den Rahmen der Camera obscura, sie darf nicht länger als zehn Minuten oder eine viertel Stunde aufgehoben werden; je eher sie gebraucht wird, desto besser ist es.

*Erzeugung des Bildes.* Die Platte wird auf eine Unter-

lage gebracht und die Oberfläche mit einer Lösung von 2 Th. Pyrogallussäure, 60 Th. Eisessig und 500 Th. Wasser rasch übergossen. Wenn sie nicht hinreichend der Camera obscura ausgesetzt war, kann man einige Tropfen salpetersaures Silberoxyd zufügen; aber gewöhnlich ist diess nicht nöthig.

Sobald das Bild gut entwickelt ist, was ungefähr zwei Minuten dauert, wird es mit einem Strahle Wasser abgewaschen, und dann fixirt, indem man über das Bild eine gesättigte Auflösung von unterschwefligsaurem Natron giesst. Die Schicht von Jodsilber verschwindet und das Bild tritt hervor, welches zuweilen positiv ist; alsdann wird es zur vollständigen Entfernung von dem Hyposulphit mit vielem Wasser abgewaschen; die Platte wird dann über der Lampe oder an der freien Luft getrocknet. Vor dem Austrocknen ist die Schicht sehr zart; nachher erhärtet sie und haftet dem Glase wie das Eiweiss an.

Durch dieses Verfahren würde es, wenn man wollte, leicht sein, gleich von Anfang an ein positives Bild von grosser Schönheit zu erhalten, welches viel kräftiger und reiner ist als das des Daguerreotypes und nicht wie die letzteren die unangenehme Spiegelung veranlasst, wodurch sie nur in einer gewissen Stellung gut betrachtet werden können.

Um dieses Resultat zu erhalten, muss die Einwirkung der Camera kürzer sein, als bei einem negativen Bilde; man muss aber das Bild, welches positiv werden soll, in einem Gemisch von Pyrogallussäure mit einem oder zwei Tropfen salpetersaurem Silberoxyd verweilen lassen.

Alsdann werden die Lichtparthieen aus weissen Lagen gebildet, die den nämlichen Character haben, wie die krystallinischen Lagen, die durch das Quecksilber in dem Daguerre'schen Verfahren gebildet werden.

Wenn das positive Bild gut entwickelt ist, so wird es durch dasselbe Mittel wie das negative fixirt.

Die Zeit, welche gewöhnlich nöthig ist, um ein gutes negatives Bild im Schatten mit einem gewöhnlichen, deutschen Objective zu erhalten, beträgt drei oder vier Secunden, demnach mehr als die Hälfte weniger als nöthig ist, um dasselbe Resultat mit dem Daguerreotype zu erhalten.

# LXIX.

# Einige Bemerkungen über eine neue Atomgewichts-Bestimmung der Talkerde.

Von

*Th. Scheerer.*

Im 56. Bande dieses Journals, S. 310, findet man (aus der schwedischen *Oefversigt af Akad. Förhandl. 1851, p. 303*) mitgetheilt, dass neuerlich Bahr das Atomgewicht der Talkerde = 254,84 gefunden habe, indem er diese Zahl aus drei Versuchen folgerte, welche er mit einer aus meteorischem *Olivin* dargestellten Talkerde unternahm. Die Auflösung der Talkerde wurde mit *kohlensaurem Natron* zur Trockne eingedampft und die kohlensaure Magnesia ausgewaschen und geglüht. Die so erhaltene Talkerde wurde in Essigsäure gelöst, mit Oxalsäure versetzt, bis fast zur Trockne eingedampft und das ausgeschiedene Salz bis zur beträchtlichen Verminderung seines Volums gewaschen und darauf geglüht. Bahr überzeugte sich, dass in der so bereiteten Talkerde weder Phosphorsäure, Mangan noch Zink enthalten war, und glaubte annehmen zu dürfen, dass dieselbe auch frei von Alkali sei. Eine gewogene Menge dieser Magnesia löste derselbe in verdünnter Schwefelsäure, dampfte die Lösung zur Trockne ein und glühte den Rückstand gelinde, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Von den mancherlei Fehlerquellen, mit welchen diese Art der Atomgewichts-Bestimmung behaftet ist, will ich mir nur erlauben, folgende hervorzuheben.

Es wurde von B. ganz ausser Acht gelassen, dass *selbst die sehr stark und anhaltend geglühte* kohlensaure Magnesia stets noch eine variable kleine Menge Kohlensäure enthält. Bei 15 Versuchen hierüber fanden Marchand und ich den Kohlensäuregehalt solcher Magnesia, wie folgt.

0,112 p. C.
0,073 „
0,069 „
0,088 „
0,072 „

0,123 p. C.
0,074 „
0,065 „
0,081 „
0,080 „
0,084 „
0,172 „
0,050 „
0,125 „
0,072 „

Im Mittel war die geglühte Magnesia also noch durch 0,09 p. C. Kohlensäure verunreinigt. Wie aber leicht einzusehen, zieht diese Verunreinigung einen *doppelten* Fehler nach sich, indem sie bei der nachfolgenden Sättigung mit Schwefelsäure nicht allein bewirkt, dass die Gewichtsmenge der Magnesia um 0,09 p. C. *zu gross*, sondern auch dass die Gewichtsmenge der damit verbundenen Schwefelsäure um ein Entsprechendes *zu klein* ausfällt. Ueberdiess lässt die zur Bestimmung dieser kleinen Menge Kohlensäure von Marchand und mir angewendete Methode eher vermuthen, dass dieselbe etwas zu geringe, als zu hohe Werthe ergeben habe.

Ferner findet man in unserer Abhandlung über das Atomgewicht der Magnesia*) angegeben, dass ein Ueberschuss von Schwefelsäure, welcher von schwefelsaurer Talkerde durch Verdampfung getrennt wird, unvermeidlich eine kleine Menge dieses Salzes mit sich fortführt. Wir vergassen aber damals, die näheren Resultate unserer hierüber angestellten Versuche mitzutheilen. Diese Versuche haben ergeben, dass jene fortgeführte Menge des Magnesiasalzes bedeutend genug ist, um das auf sichererem Wege von uns zu ungefähr 250,5 bestimmte Atomgewicht der Talkerde scheinbar bis zu etwa 251,5 und 252, ja mitunter bis zu 252,5 zu erhöhen. Wird Schwefelsäure mit grösstmöglichster Vorsicht von schwefelsaurer Magnesia abdestillirt, so findet man das Destillat stets talkerdehaltig. Mein Freund und College Plattner, dem ich diess mittheilte, sagte mir, dass er diese Erfahrung längst auch bei anderen schwefelsauren Salzen gemacht habe.

*) Dies. Journ. Bd. 50, S. 393.

Berücksichtigt man nun ferner die auch in anderer Beziehung zweifelhafte Reinheit der von B. dargestellten und zur Atomgewichts-Bestimmung angewendeten Talkerde, so ergiebt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die Atomgewichts-Zahl 254,84 eine *bedeutend* zu hohe sein dürfte. Die Unsicherheit, welche immer noch hinsichtlich des Atomgewichtes der Talkerde stattfindet, geht wohl kaum über die Grenzen 250—251 hinaus. Da *jede Verunreinigung* der Talkerde, wegen des sehr niedrigen Atomgewichtes dieser Substanz, ein zu *hohes* Atomgewicht nach sich ziehen muss, so ist eine derartige fehlerhafte Bestimmung viel wahrscheinlicher als die entgegengesetzte.

---

# LXX.

## Ueber einige neue Kobaltverbindungen.

Von

**J. B. Rogojski** *).

H. Claudet hat vor Kurzem im *Philosophical Magazine, October 1851* (S. d. Journ. 54. 270) eine Arbeit über neue Ammoniakverbindungen des Kobalts veröffentlicht, in welcher er unter andern eine Verbindung ankündigt, welche vollständig beispiellos und ohne ihres Gleichen unter den bis daher bekannten Verbindungen erscheint.

$$2CoCl, NH_4Cl + 4NH_3.$$

Dieses Salz, welches der Verfasser für eine dem Kobaltoxydul entsprechende Chlorverbindung betrachtet, verhält sich in chemischer Beziehung mehrfach dieser Zusammensetzung widersprechend.

Auf Einladung des Prof. Gerhardt unternahm ich in seinem Laboratorium Versuche über diesen Gegenstand, in der Hoffnung, die Zusammensetzung dieses sonderbaren Körpers zu erklären, und neue Beweise, mittelst welcher man seine wahre Zusammensetzung bestimmen könnte, zu finden.

*) Eine kurze Notiz über diese Arbeit wurde bereits Bd. 55. 357 mitgetheilt. D. Red.

Ich entdeckte während meiner Untersuchungen eine neue, vollständig von der des Hrn. Claudet verschiedene Verbindung, und ich glaube die wahre Formel der letztern gefunden zu haben.

Ich erlaube mir zur Bestätigung dessen meine Untersuchungen hier auseinander zu setzen.

Ich hätte gern meine Arbeit weiter ausgedehnt, wenn nicht Hr. Frémy kurz nach meiner ersten Anzeige derselben, einige Untersuchungen über die Ammoniakverbindungen des Kobalts veröffentlicht hätte; ich überlasse es daher diesem ausgezeichneten Chemiker die vielfachen Lücken meiner Arbeit auszufüllen und diesen Gegenstand völlig zu erforschen.

Eine gesättigte Auflösung des Kobaltchlorürs erzeugt bei Zusatz von Ammoniak einen grünlich-blauen Niederschlag. Dieser in kaltem Wasser unauflösliche Niederschlag, wird olivengrün durch kochendes Wasser. Zugesetzte Säuren lösen diesen grünlich-blauen Niederschlag auf und bilden eine Flüssigkeit von rother den kobaltigen Salzen eigenthümlicher Farbe. Aetzkali entwickelt daraus Ammoniak in der Hitze, scheint hingegen unwirksam auf kaltem Wege. Dieser unkrystallisirbare Niederschlag ist eine kobaltige Ammoniakverbindung, denn sie entwickelt keinen Sauerstoff bei Behandlung durch irgend ein Reagens.

Aetzendes Ammoniak im Uebermass zugesetzt, löst den im Kobaltchlorür entstandenen Niederschlag wieder auf und erzeugt eine dunkel-olivengrüne Flüssigkeit, welche durch Sauerstoff-Aufnahme dunkelbraun wird. Den folgenden Tag findet man das kobaltige Salz gänzlich in Kobaltsalz verwandelt, denn die Lösung entwickelt durch Zusatz von Salzsäure reichlich Sauerstoff, jedoch kein Chlor. Die Flüssigkeit erhitzt sich im Maasse der Sättigung und geht aus dem braunen ins violettrothe über.

Ein Uebermaass von concentrirter Salzsäure bewirkt ein ziegelrothes Pulver und die Flüssigkeit wird dunkler roth, oder sogar blau, wenn man eine allzugrosse Menge concentrirter Säure zusetzte.

Im verdünnten Zustande der Flüssigkeiten findet kein Niederschlag statt, auf kaltem Wege, oder es setzt sich ein violettes Pulver zu Boden und die Auflösung behält eine weinrothe Farbe. Wenn man diese saure Flüssigkeit mittelst Wärme ab-

dampft, so erhält man das Salz von H. Claudet als reichlichen Niederschlag, darauf eine geringe Menge pomeranzen-gelben Salzes und zuletzt eine Verbindung von Kobaltchlorür mit salzsaurem Ammoniak.

Wenn das ziegelrothe Pulver, welches concentrirte Salzsäure in der braunen ammoniakalischen Kobaltauflösung hervorbringt, abgeschieden und mit Wasser oder verdünnten Säuren behandelt wird, so zersetzt es sich in einen braun-violetten Niederschlag und eine dunkelrothe Flüssigkeit. Diese letztere enthält ein gelbes Salz, gleichviel ob sie auf kaltem Wege oder durch Wärme behandelt, mit Alkohol oder concentrirter Salzsäure gefällt wird. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge des gelben Salzes mit andern Kobaltverbindungen, deren Zusammensetzung je nach der Behandlungsweise verschieden ist. Durch Kochen und Abdampfen dieser gesäuerten Flüssigkeit fällt immer das Claudet'sche Salz nieder. Salzsäure oder Alkohol bewirken auf kaltem Wege einen Niederschlag vom gelben Salze nebst einer andern mir unbekannten Kobaltverbindung.

Will man das gelbe Salz aus der Flüssigkeit, welche durch die Auflösung des ziegelrothen Pulvers in saurem Wasser entstanden ist, erhalten, so kann man die andern dem gelben beigemischten Salze entweder durch Abdampfung mittelst Wärme entfernen, oder auf kaltem Wege das gelbe Salz mittelst Alkohol niederschlagen, ohne dass zugleich eine erhebliche Menge von andern Verbindungen zu Boden fällt.

Bedient man sich des Abdampfens um die fremden Salze abzuscheiden, so ist es vorläufig nöthig, die Flüssigkeit schwach anzusäuern; hat man diess vernachlässigt, so wird sie durch Wärme zersetzt; es entwickelt sich dann Ammoniak und ein schwarzes Kobaltoxyd fällt zu Boden. Die weinrothe von der Zersetzung des ziegelrothen Pulvers mittelst angesäuertem Wasser herstammende Flüssigkeit, welche eine Mischung vom gelben Salze mit andern Kobaltverbindungen ist, setzt während des Abdampfens das Claudet'sche Salz ab. Da das letztere in Salzsäure minder auflöslich als das gelbe Salz ist, so fällt es beim Erkalten in schönen karmosin-rothen Krystallen nieder. Die Flüssigkeit, anfangs roth, nimmt immer mehr eine gelbe Farbe an, in dem Maasse, als sich durch Abdampfen das Claudet'sche Salz daraus abscheidet.

Ich ziehe vor, das gelbe Salz mittelst wasserfreien Alkohols und gleichzeitigem Zusatz von concentrirter Salzsäure abzuscheiden. Durch Anwendung dieser zwei Reagentien, fällt nach einiger Zeit das gelbe Salz gänzlich zu Boden. Dieser Niederschlag ist bei weitem nicht das gelbe Salz im reinen Zustande; er enthält vielmehr noch andere rothe Kobaltsalze. In einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, giebt er eine etwas reinere Auflösung des gelben Salzes und einen Niederschlag von einer blassrothen Verbindung. Man säuert schwach mit Salzsäure diese so erhaltene gelbe Flüssigkeit an, und dampft ab; hierdurch setzt sich das Claudet'sche Salz ab und die Flüssigkeit, anfangs röthlich, wird nach dem Erkalten goldgelb. Nach einigen Tagen erhält man kleine mehr oder weniger modificirte rothgelbe Oktaëder, welche durch Umkrystallisiren das Salz vollständig rein liefern.

Da das gelbe Salz nur ein Zersetzungsproduct vom ziegelrothen Körper ist, so ist es rathsam, zur Erhaltung dessen eine grössere Menge von Chlorkobalt anzuwenden, von welchem letztern es nur einen schwachen Bruchtheil darstellt.

### *Salzsaures Dikobaltinamin.*

Die Zusammensetzung des gelben Salzes, dessen Bereitungsweise ich so eben beschrieben habe, beruht auf folgenden von verschiedenen Bereitungen erhaltenen Producten:

I. 0,500 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,797 Chlorsilber.

II. 0,517 einer andern Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,114 Kobaltmetall durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas.

III. 0,435 krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,256 Wasser.

IV. 0,200 krystallisirt und bei 100° getrocknet gaben 51,5 C. C. Stickstoff unter 760 M. M. Druck und 8° Temperatur.

V. 0,480 krystallisirt und bei 100° getrocknet gaben, mittelst Erhitzen im Wasserstoffgase 0,105 metallisches Kobalt.

VI. 0,554 von einer dritten Bereitung, krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,122 metallisches Kobalt.

VII. 0,485 derselben Bereitung krystallisirt, über Schwe-

felsäure getrocknet und mit kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,775 Chlorsilber.

VIII. 0,489 derselben Bereitung krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,255 Wasser.

IX. 0,371 einer vierten Bereitung, krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,230 Wasser.

Diesen Analysen entsprechen folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlor | 39,8 | — | — | — | — | — | 39,7 | — | — |
| Kobalt | — | 22,0 | — | — | 21,9 | 22,0 | — | — | — |
| Stickstoff | — | — | — | 31,25 | — | — | — | — | — |
| Wasserstoff | — | — | 6,5 | — | — | — | — | 6,5 | 6,8 |

Die vorstehenden Analysen beweisen, dass die Zusammensetzung des gelben Salzes einem Mischungsgewicht $Co_2Cl_3$ (dem Eisenchlorid analog) mit 6 Mischungsgewichten Ammoniak entspricht:

$$Co_2Cl_3 6NH_3.$$

Der Analogie nach, welche zwischen diesem Salze und den vom Prof. Gerhardt entdeckten und beschriebenen Diplatinamin-Salzen, deren Zusammensetzung dem meinigen sehr ähnlich ist besteht, kann man meine Resultate durch eine die entsprechende Aehnlichkeit besser hervorhebende Formel, ausdrücken:

$$ClH, N_2H_5co$$

Diese Formel, in der co gleich ist $Co^2/_3$ (d. h. cobalticum oder das Aequivalent des Kobalts in den Sesqui-Kobaltsalzen) drückt die Zusammensetzung von einer salzsauren Basis aus, die ich Kobaltinamin nenne und welche ein Doppelatom Ammoniak, in dem ein Atom Wasserstoff durch sein Aequivalent co vertreten ist, darstellt.

Die theoretischen Zahlen, welche man aus der vorhergehenden Formel ableitet, erfordern:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cl | 35,5 | = | 39,8 |
| co | 19,7 | = | 22,1 |
| $N_2$ | 28,0 | = | 31,4 |
| $H_6$ | 6,0 | = | 6,7 |
| | 89,2 | | 100,0 |

Diese Zusammensetzung wird durch Analysen bestätigt, welche ich mit dem schwefelsauren, salpetersauren und chloroplatinsauren Salze, die man durch doppelte Zersetzung erhält,

ausgeführt habe. Es folgen hier einige Charaktere des salzsauren Dikobaltinamins.

Es ist ziemlich löslich in kaltem und sehr löslich in warmem Wasser. Durch Kochen wird die Auflösung etwas dunkler, aber keineswegs zersetzt. Die Säuren, wie Salz- Schwefel- und Salpetersäure schlagen das Salz aus der kalten Auflösung im Wasser nieder. Diese Säuren in concentrirtem Zustande verändern das Salz in der Wärme nicht; erhitzt man das Gemenge, so werden sie schwach gelb und alles aufgelöste Salz fällt beim Erkalten nieder.

Aetzkali wirkt nicht auf kaltem Wege auf die Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins; durch schwaches Erwärmen der Mischung, entsteht ein bläulich-brauner Niederschlag, ohne dass sich Ammoniak entwickelt. Setzt man dem so entstandenen Niederschlage Salzsäure zu, so löst sich derselbe mit gelber Farbe auf, und es scheint keine weitere Zersetzung statt zu finden, ohne dass sich Chlor entwickelt. Erhitzt man stärker die Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins mit Aetzkali, so ist der Niederschlag schwarzbraun und entwickelt Chlor durch Zusatz von Salzsäure.

Das salzsaure Dikobaltinamin verändert sich im trockenen Zustande nicht bei 100°, selbst nicht beim Erwärmen bis 130°, aber im feuchten Zustande werden die Krystalle blau und nehmen nach dem Erkalten ihre gelbe Farbe an.

Ammoniak löst nicht auf kaltem Wege das salzsaure Dikobaltinamin und verändert es nicht in der Siedewärme. Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der Auflösung dieses Salzes einen schwarzen Niederschlag, welcher etwas auflöslich im Uebermaasse des Fällungsmittels zu sein scheint. Phosphorsaures Natron und Salmiak bewirken keine Veränderung, weder auf kaltem noch auf warmen Wege. Wasserfreier Alkohol löst vom Salze gar nichts in der Kälte auf, fällt es aus seiner wässerigen Auflösung und löst im kochenden Zustande nur unbedeutend davon auf.

### *Chlorplatinsaures Dikobaltinamin.*

Man erhält es durch Vermischen des krystallisirten salzsauren Dikobaltinamins mit einer Auflösung des zweifach Chlorplatins. Es entsteht ein gelber im Uebermaasse von kochender

Chlorplatin-Auflösung löslicher Niederschlag und die Flüssigkeit setzt nach dem Erkalten ein krystallinisches Pulver in Form von kleinen Nadeln ab. Unter dem Mikroskop erscheint das Pulver gleichartig und vollkommen verschieden vom Platinsalmiak-Niederschlage.

Folgende Analysen bestimmen die Zusammensetzung des chlorplatinsauren Dikobaltinamins:

I. 0,365 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,160 als Summe von Platin und Kobalt durch Calciniren in einem Strome von Wasserstoffgas. Der metallische Rückstand in Schwefelsäure aufgelöst gab 0,132 metallisches Platin durch directe Wägung und 0,028 Kobalt durch Differenz.

II. 0,308 von derselben Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,093 Wasser.

III. 0,424 von der ersten Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben durch Glühen mit kohlensaurem Natron 0,668 Chlorsilber.

IV. 0,348 von einer zweiten Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,105 Wasser.

V. 0,449 von der zweiten Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,196 als Summe von Platin und Kobalt. Dieser Rückstand aufgelöst in Schwefelsäure gab 0,163 Platin und 0,038 Kobalt.

Diesen Analysen entsprechen folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlor | — | — | 39,3 | — | — |
| Stickstoff | — | — | — | — | — |
| Wasserstoff | — | 3,4 | — | 3,3 | — |
| Platin | 36,1 | — | — | — | 36,3 |
| Kobalt | 7,6 | — | — | — | 7,3 |

Diese Zahlen gaben folgende Formel:

$$PtCl_3N_2H_5co + \frac{1}{2} aq.$$

Diese Formel erfordert:

| | | |
|---|---|---|
| $Cl_3$ | 106,5 | 39,6 |
| $N_2$ | 28,0 | 10,0 |
| $H_6$ | 7,0 | 2,9 |
| Pt | 99,0 | 35,6 |
| co | 19,7 | 7,0 |
| O | 8,0 | 5,8 |
| | 268,2 | 100,0 |

Nach der allgemein angenommenen Bezeichnungsweise wäre die Formel dieses Salzes:

$$3PtCl_2, Co_2Cl_3, 6NH_3 + \frac{3}{2}aq.$$

wodurch aber die analoge Zusammensetzung dieses Salzes mit den andern chlorplatinsauren Salzen nicht ausgedrückt wird.

Das chlorplatinsaure Dikobaltinamin unterscheidet sich durch folgende Kennzeichen von dem ihm analogen Platinsalmiak: es ist ziemlich in heissem Wasser löslich, welches Platinchlorid enthält, Platinsalmiak ist hingegen äusserst wenig im heissen und noch weniger im chlorplatinhaltigen Wasser löslich. Die Krystalle des chlorplatinsauren Dikobaltinamins bestehen aus kleinen pomeranzengelben Nadeln; der Platinsalmiak krystallisirt hingegen in kleinen strohgelben Oktaedern. Am besten unterscheidet man die zwei Salze mittelst ihrer Zersetzungsproducte durch Wärme. Beim Glühen entwickelt Platinsalmiak salzsaures Ammoniak und lässt metallisches, in Säuren unlösliches Platin zurück. Das chlorplatinsaure Dikobaltinamin giebt hingegen, nebst den erwähnten Producten noch Kobaltoxyd, welches in Säuren mit rother, den gewöhnlichen kobaltigen Salzen eigner Farbe auflöslich ist.

### *Chlorschwefelsaures Dikobaltinamin.*

Ich erhielt dieses Salz in schönen geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis von röthlich-gelber Farbe, indem ich auf kaltem Wege die wässerige Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins mit festem schwefelsauren Silber fällte und das filtrirte Product über Schwefelsäure hinstellte.

Um Schwefel und Chlor dieses Salzes zu bestimmen, erhitzte ich es mit trocknem kohlensauren Natron und erhielt folgende Resultate:

I. 0,360 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,275 schwefelsauren Baryt.

II. 0,341 derselben Krystalle über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,160 Chlorsilber.

Diese Resultate in Procenten ausgedrückt geben:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Chlor | 11,8 | „ |
| Schwefel | „ | 10,6 |

Diese Zahlen entsprechen gleichen Mischungsgewichten von schwefelsaurem und chlorwasserstoffsauren Salze; der theoretischen Berechnung zufolge müsste man für ein aus gleichen Mischungsgewichten neutralem schwefelsauren und salzsauren Dikobaltinamin bestehendes Salz erhalten:

| | |
|---|---|
| Chlor | 12,2 |
| Schwefel | 10,7 |

Das eben erwähnte Salz ist hiermit analog dem schwefelsauren Platinammoniumsalze von H. Gros, welches Prof. Gerhardt als ein Doppelsalz von zweifach salzsaurem mit zweifach schwefelsaurem Diplatinamin ansieht:*)

$$\left.\begin{array}{l} ClH, N_2H_5co \\ SO_4H_2, 2N_2H_5co \end{array}\right\}$$ schwefelsaures Dikobaltinamin,

$$\left.\begin{array}{l} 2ClH, N_2H_4pt_2 \\ SO_4H_2, N_2H_4pt_2 \end{array}\right\}$$ zweifach chlorschwefelsaures Diplatinamin.

*Salpetersaures Dikobaltinamin.*

Dieses Salz entsteht leicht durch Fällung in der Wärme einer schwachsauren Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins mittelst salpetersaurem Silber. Es krystallisirt in kleinen pomeranzengelben, im Wasser leicht, in Säuren fast ganz unauflöslichen Nadeln.

Die Bestimmungen des Stickstoffs- und Wasserstoffs gaben folgende Zahlen:

I. 0,166 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 51 C. C. Stickstoff bei 765 Mm. Druck und 11° Temperatur.

II. 0,366 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,175 Wasser.

Was in Procenten ausmacht:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Stickstoff | 36,5 | „ |
| Wasserstoff | „ | 5,3 |

Diese Zahlen entsprechen der Formel des salpetersauren Dikobaltinamins

$$NO_3H, N_2H_5co$$

welche erfordert:

*) Dies. Journ. LIII, 345.

| | | |
|---|---|---|
| $N_4$ | 42,0 | 35,2 |
| $H_6$ | 6,0 | 5,2 |
| Co | 19,7 | |
| $O_3$ | 48,0 | |
| | 115,7 | |

Alle meine Bemühungen, den Kobaltgehalt dieses Salzes zu bestimmen, waren fruchtlos. Nachdem ich den Stoff in eine in der Mitte kugelförmig aufgeblasene Röhre brachte, befeuchtete ich denselben mit einigen Tropfen Schwefelsäure, darauf leitete ich lange einen Strom von trocknem Wasserstoff darüber, indem ich fortwährend stark die Röhre mit einer Lampe erhitzte. Es entwickelte sich Salpetersäure, später schwefelsaures Ammoniak und es blieb in der Röhre eine Mischung von Oxyd mit Schwefelkobalt. Ich versuchte dieselbe mittelst eines Stromes von trockner Salzsäure unter gleichzeitigem Erhitzen zu zersetzen. Der Erfolg war nicht glücklicher, obwohl etwas besser, als ich, um den Schwefel zu entfernen, Chlor anwandte und darauf den Rückstand mit Wasserstoff behandelte; ich erhielt so einen Rückstand, dessen Gewicht sich mehr dem Kobaltgehalte, welchen man nach der Theorie voraussetzen muss, näherte; es blieb jedoch immer bei diesen Versuchen etwas Schwefel in dem Kobalt zurück. Wie dem auch sein mag, so beweisen offenbar die Bestimmungen des Stickstoffs und Wasserstoffs, dass mein Salz neutrales salpetersaures Dikobaltinamin ist.

Die Eigenschaften des salpetersauren Dikobaltinamins entsprechen vollständig denen der andern Salze dieser Basis. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, zuweilen in Tafeln von goldgelber Farbe, viel auflöslicher in heissem als in kaltem Wasser, in welchem es übrigens ziemlich löslich ist. Concentrirte Säuren zersetzen es weder im krystallisirten noch im aufgelösten Zustande; es zersetzt sich auch nicht durch Erhitzen, so lange die Temperatur nicht den Zersetzungspunkt der salpetersauren Salze überschreitet. Aetzkali und Ammoniak fällen es nicht auf kaltem Wege, aber bei gleichzeitigem Erwärmen fällt Aetzkali eine blaubraune Verbindung, welche sich kalt in Säuren mit gelber Farbe auflöst. Stärker erhitzt verpufft das Salz unter Entbindung von rothen Dämpfen und lässt Kobaltoxyd zurück.

Ich erhielt zwei schwefelsaure Dikobaltinamin-Salze, von denen eins ein neutrales und das andere ein saures Salz zu sein scheint, wenn man die durch die Analyse erhaltene schwe-

fehlende Barytmenge berücksichtigt. Die Krystalle dieser zwei Salze waren etwas in ihrer Form verschieden, noch mehr aber in ihrer Farbe. Ich unterliess meine Untersuchungen über diese schwefelsauren Salze, da, wie es scheint, Hr. Fremy sie gleichfalls erhalten hat.

*Das Claudet'sche Salz.*

Ich bestimmte zweimal den Kobaltgehalt des Claudet'schen Salzes und erhielt genau dieselben Zahlen, wie dieser Chemiker. Ich glaube jedoch nicht, dass seine Formel, was den Wasserstoff anbelangt, richtig ist. Denn sie entspricht einer Kobaltoxydul-Verbindung, da doch das chemische Verhalten dieses Salzes offenbar das einer Kobaltoxydverbindung ist.

Folgende Thatsachen sind ein Beweis hiervon:

I. Aus der Auflösung dieses Salzes fällt Aetzkali ein braunes Oxyd, welches mit Salzsäure zusammengebracht Chlor entwickelt. In dieser Hinsicht also verhält sich das Claudet'sche Salz wie die Chlorverbindung, deren Analyse ich in dieser Arbeit mitgetheilt habe.

II. Ich glühte einige Grammen dieses Claudet'schen Salzes und sammelte das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auf. Ich liess die ersten Portionen verloren gehen und absorbirte nur die letzten mittelst verdünnter Schwefelsäure. Sie wurden fast vollständig aufgesogen und liessen nur einen sehr kleinen Rückstand, welcher unmittelbar einen flammenden Span auslöschte. Der unabsorbirbare Gasrückstand war sehr klein im Verhältniss zu der mittelst Schwefelsäure aufgesogenen Menge. Als fester Rückstand blieb nur vollkommen reines Kobaltchlorür übrig.

Wahrscheinlich ist es diese unmerkliche Menge, welche der Aufmerksamkeit des Hrn. Claudet entgangen ist. Nimmt man ein Atom Wasserstoff von der Claudet'schen Formel

$$Co_2Cl_3N_5H_{16}$$

weg, so erhält man

$$Co_2Cl_3N_5H_{15}.$$

Letztere Formel erklärt vollständig die durch die Wärme bewirkte Zersetzung. In der That, die so corrigirte Formel entspricht einer Zusammensetzung von Kobaltchlorid, verbunden mit einem Mischungsgewicht Ammoniak weniger als in meinem neuen Salze:

$Co_2Cl_3 5 (NH_3)$

Somit hat man durch Zersetzung von drei Mischungsgewichten dieses Salzes durch Wärme:

| | | |
|---|---|---|
| 6 | Mischungsgewichte Kobaltchlorür | $Co_6Cl_6$ |
| 3 | „ salzs. Ammoniak | $Cl_3H_{12}N_3$ |
| 22 | Volumina Ammoniakgas | $H_{33}N_{11}$ |
| 1 | „ Stickstoffgas | N |
| | | $Co_6Cl_9H_{45}N_{15}$ |

Bedenkt man, dass sich bei dieser Zersetzung nur ein Volum Stickstoff auf 22 Volumina Ammoniak entwickeln kann, so begreift man, wie eine so kleine Menge vernachlässigt und hiemit die Zusammensetzung des Gases irrig bestimmt werden konnte.

Uebrigens scheint die Zusammensetzung des Claudet'schen Salzes ihr Analogon unter den Palladiumsalzen zu haben, wie mir Prof. Gerhardt gütigst mitgetheilt hat.

Das Claudet'sche Salz kann wie ein Doppelsalz von zwei Mischungsgewichten salzsauren Dikobaltinamins mit einem Misch.-Gew. salzsaurem Kobaltinamin, d. h. mit einem Salze, dessen Basis noch zu finden ist, angesehen werden:

$$2(ClH, N_2H_5co) + (ClH, NH_2co).$$

Die verwickelten Formeln, durch welche Hr. Claudet sein Chlorplatin- und sein Chlorquecksilber-Salz bezeichnet, sind wahrscheinlich auch nicht richtig; es ist möglich, dass das doppelte Chlorwasserstoffsalz von obiger Formel sich zersetzt bei dem Uebergange in Chlorplatin- oder in Chlorquecksilber-Salz. Die Formel des Chlorquecksilber-Dikobaltinamins:

$$2\,Clhg + ClH, N_2H_5co$$

giebt genau die von Hrn. Claudet erhaltenen Zahlen:*)

| | Berechnung. | Analyse von Hrn. Claudet. |
|---|---|---|
| Chlor | 29,8 | 29,84 |
| Kobalt | 5,5 | 5,65 |

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass die Zusammensetzung der Abkömmlinge des Claudet'schen Salzes durch neue Analysen berichtigt zu werden bedarf.

Die dem Ammoniak analogen Stickstoffverbindungen vermehren sich seit einiger Zeit so besonders, dass ich diese Arbeit

*) Herr Claudet nimmt sehr verwickelte Verhältnisse an: $Co_2Cl_3$, $ClH_4$, 6hgCl, 5$NH_3$.

nicht beschliessen kann, ohne einige Worte über die Zusammensetzung dieser Verbindungen nach den beiden über dieselben ausgesprochenen Theorien zu versuchen. Diese zwei Theorien können nicht als einander entgegengesetzt betrachtet werden, denn eine jede derselben erklärt gleich gut eine gewisse Anzahl von Thatsachen.

Die eine, bekannt unter dem Namen der Ammoniaktheorie, nimmt an, dass alle Ammoniaksalze aus Ammoniak und einer wasserhaltigen oder einer Wasserstoffsäure zusammengesetzt seien:

$Cl_2H_2 + N_2H_6$ salzsaures Ammoniak,

$SO_3H_2O + N_2H_6$ neutrales schwefels. Ammoniak.

Diese Formeln drücken die Bildungsweise der Ammoniaksalze mittelst Ammoniak und wasserhaltiger oder Wasserstoffsäuren aus.

Die Verbindungen von Ammoniak mit organischen Gruppen, die ein Radical enthalten, so wie von Ammoniak mit Metallsalzen, werden nach dieser Theorie als direct zusammengesetzt angenommen. Mein ammoniakalisches Chlorkobalt wäre hiermit schlechterdings:

$$Co_2Cl_3 + 6NH_3.$$

Die andere Theorie ist die des Ammoniums, von Ampère vorgeschlagen und späterhin durch die Herren Gerhardt und Laurent auf Metallsalze ausgedehnt. Ampère schlug vor, die Verbindung, welche durch Zersetzung des Salmiaks mittelst der galvanischen Säule entsteht, und welche sich in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber zersetzt, als ein Amalgam von Quecksilber zu betrachten, mit einer zusammengesetzten Verbindung $NH_4$, welche er Ammonium nannte. Diese Theorie erklärt leicht die Reactionen der Ammoniaksalze durch doppelte Wahlverwandtschaft, so wie die Analogie der Krystallform, welche zwischen diesen Salzen und denen des Kali besteht. Sie ist auch desshalb von vielen Chemikern ausschliesslich angenommen worden.

Man wirft der Ammoniumtheorie vor, dass die Gruppe $NH_4$ nicht im freien Zustande bekannt sei und dass diese Annahme die eines Morphiniums, eines Strychniniums etc. zur Erklärung des Verhaltens der organischen Alkalien nach sich ziehe. Man wirft ihr auch vor, als gegen alle Erfahrung streitend, dass nach ihr das Chlor, welches eine so grosse Verwandtschaft für den

Wasserstoff hat, diesen dem Ammoniak überlässt, während man doch durchaus nicht die Vereinigung des Ammoniaks mit Wasserstoff bewirken kann.

Darauf lässt sich antworten, wie Herr Prof. Gerhardt meint, dass die Annahme der Gruppe Ammonium $NH_4$ als selbstständig in allen Ammoniakverbindungen vorhanden, keineswegs nöthig ist, dass die Ammoniumtheorie nur eine Reihe von Reactionen darstellt, in welchen $NH_4$ die einfachen Metalle vertritt, dass sie hiermit durchaus nicht die absolute Constitution der Ammoniaksalze ausdrückt. Die Ammoniumtheorie giebt daher ein genaues Bild des Doppel-Austausches, welchen diese Salze so wie die der organischen Alkalien zeigen und mit den Metallsalzen gemein haben. Uebrigens wenn man eine andere Reihe von Umwandlungen, als die der doppelten Wahlverwandtschaft, betrachtet, ist es eben so und sogar vortheilhafter, sich der Ammoniaktheorie statt der Ammoniumtheorie zu bedienen.

Nach der Ammoniaktheorie kann man die oben von mir beschriebene Chlorverbindung betrachten als Zusammensetzung aus Salzsäure und einer Basis, ähnlich dem Ammoniak, wovon zwei Atome zu einem einzigen vereinigt sind und in welcher das Aequivalent *cobalticum* ein Atom Wasserstoff vertritt:

$$ClH + N_2H_5co.$$

In der Ammoniumtheorie ist dasselbe Salz eine Chlorverbindung von Ammonium, in welcher zwei Atome Wasserstoff vertreten sind durch Cobalticum und Ammonium:

$$ClN\left\{\begin{array}{l}NH_4\\co\\H\\H\end{array}\right.$$

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Gerhardt meinen besten Dank für seinen gütigen Rath, mit dem er mir während meiner ganzen Arbeit wohlwollend beistand, öffentlich abzustatten.

# LXXI.

# Notizen.

## *1) Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure.*

J. Craw hat (Chem. Gaz. No. 231, 1852, 216) die Versuche Sonnenschein's*) hinsichtlich der Bestimmung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak wiederholt und dieselben günstigen Resultate erhalten. Er hat auch das Verhalten des gelben Niederschlages gegen Reagentien geprüft und Folgendes gefunden. Derselbe ist in

| | |
|---|---|
| Chlorammonium | leicht löslich, |
| oxalsaurem Ammoniak | leicht löslich, |
| schwefelsaurem Ammoniak | wenig löslich, |
| salpetersaurem Kali | wenig löslich, |
| Chlorkalium | wenig löslich, |
| schwefelsaurer Magnesia | wenig löslich, |
| salpetersaurem Ammoniak | sehr wenig löslich, |
| schwefelsaurem Kali | löslich, |
| schwefelsaurem Natron | löslich, |
| Chlornatrium | löslich, |
| Chlormagnesium | löslich, |
| Schwefelsäure, starker und verdünnter | löslich, |
| Chlorwasserstoffsäure, starker u. verdünnter | löslich, |
| Salpetersäure, starker und verdünnter | löslich, |
| heissem Wasser | löslich. |

In allen diesen Fällen wurde die Mischung zum Sieden erhitzt. Die Lösungen der ätzenden Alkalien und der kohlensauren und phosphorsauren Alkalien lösen den gelben Niederschlag auch in der Kälte, eben so Chlorammonium und oxalsaures Ammoniak. Kaltes Wasser löst ihn sehr wenig. Er scheint unter dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit etwas zersetzt zu werden, denn er wird beim Trocknen nach dem Auswaschen blau. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ändert sich bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammoniak, so dass er in

*) D. J. LIII, 339.

Säuren auch beim Kochen fast unlöslich ist. Die Auflösung geschieht wahrscheinlich in allen Fällen unter Zersetzung und Abscheidung der Molybdänsäure, was bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammoniak verhindert wird.

Auch einige quantitative Versuche hat der Verfasser zur Trennung der Phosphorsäure von Basen angestellt. Um sich von dem erforderlichen Ueberschusse des molybdänsauren Ammoniaks bei der Fällung zu überzeugen, versetzt er einen Tropfen der Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des gelben Niederschlages mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch braunes Schwefelmolybdän niedergeschlagen werden muss. Es ist nöthig, die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung einige Zeit an einen warmen Ort zu stellen, um zu sehen, ob sich noch ein Niederschlag bildet.

*Versuche.*

I. 0,1199 Grm. dreibasisch phosphorsaures Natron wurde in Salpetersäure gelöst; mit Kalklösung versetzt wurde die Phosphorsäure nach der Weise von Sonnenschein bestimmt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Phosphorsäure | 0,0238 | 0,0243 |

II. 0,069 Grm. phosphorsaures Natron wurde mit einer Lösung von Eisen, Thonerde, Kalk, Magnesia und Kalk vermischt und die Phosphorsäure wie zuvor bestimmt:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Phosphorsäure | 0,0137 | 0,0146 |

III. 0,0463 Grm. phosphorsaures Natron mit der Lösung derselben vorgenannten Substanzen vermischt und die Phosphorsäure auf die nämliche Weise bestimmt, gaben:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| Phosphorsäure | 0,0092 | 0,0095 |

---

## 2) *Ueber die Auffindung eines zweiten bei Gütersloh gefundenen Meteorsteins*

berichtet G. Rose Folgendes:

Herr Dove hat im vorigen Jahre der Akademie über den bei Gütersloh am 17. April herabgefallenen Meteorstein nach Mittheilungen des Dr. Stohlmann berichtet, und ich hatte später das Vergnügen, das grösste Stück des einzigen damals

gefundenen Steines, das Herr Dr. Stohlmann für die Königl. Sammlung erworben hatte, der Akademie vorzulegen. Jetzt hat man in Gütersloh noch einen zweiten Stein gefunden, über den mir nun Herr Dr. Stohlmann in einem Schreiben vom 5. April 1852 Folgendes berichtet:

„Ich habe so eben ein zweites kleineres Exemplar eines Aërolithen angekauft, welches jetzt erst gefunden ist, und mit Hinzurechnung der bereits abgeschlagenen Ecken $^3/_4$ Pfund wiegen möchte. Es war von ähnlicher Form, wie das im vorigen Jahre übersendete, weicht aber in dem Aussehen dadurch ab, dass es durch Oxydation des Eisens braune Fleckchen bekommen hat. Der Stein ist von mir in 3 Stücke zerschlagen worden, um noch an Andere davon abgeben zu können, und ich schicke Ihnen anliegend ein $6^1/_2$ Loth schweres Stück als Geschenk für die dortige Sammlung.“

Die Auffindung dieses zweiten Steines macht es wahrscheinlich, dass am 17. April 1851 in Gütersloh wohl noch mehrere Steine gefallen sein, und vielleicht auch später gefunden werden möchten. Indessen ist, wie auch Dr. Stohlmann erwähnt, mit dem jetzt gefundenen Steine offenbar schon eine grosse Veränderung vorgegangen, das Eisen ist zum Theil oxydirt, und hat die Umgebung braun gefärbt, was bei dem gleich nach dem Falle gefundenen nicht der Fall ist. Ein noch längeres Liegen in der feuchten Erde kann eine noch grössere Zersetzung und gewiss endlich ein gänzliches Zerfallen der ganzen Masse hervorbringen.

Diese leichte Zersetzbarkeit, die den metallisches Eisen haltigen Meteorsteinen zwar vorzugsweise zukommt, aber auch bei den andern weniger häufig vorkommenden stattfindet, die kein metallisches Eisen enthalten, wie die Meteorsteine von Stannern und Juvenas, ist wohl der Grund, wesshalb man Meteorsteine nie zufällig bei Bearbeitung des Bodens gefunden hat. Weit besser halten sich die Meteoreisenmassen, die sich wohl an ihrer Oberfläche oxydiren, aber durch die entstandene Kruste von Oxyd vor weiterer Zersetzung geschützt werden, und daher auch zuweilen an der Oberfläche der Erde gefunden werden, wiewohl sie in Vergleich mit den Meteorsteinen so unverhältnissmässig selten herabfallen, dass man ja erst von dreien eine geschichtliche Kenntniss ihres Herabfallens hat, von dem von *Agram* in

Croatien im Jahre 1751, von *Charlotte* in Tenessee im Jahre 1835 und von *Braunau* in Böhmen im Jahre 1847. Dessenungeachtet kennt man aber schon eine grosse Menge von Meteoreisenmassen.

Die Königliche Sammlung in Berlin enthält jetzt Meteorite von 97 verschiedenen Localitäten, und darunter befinden sich 33 Meteoreisenmassen und 64 Meteorsteine; die Zahl der bekannten Eisenmassen beträgt nach der Aufzählung des Dr. Clarke 60. (Ber. d. Berl. Akademie.)

---

*3) Ueber den Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf die Salze der alkalischen Erden*

giebt H. Rose in d. Ber. d. Berl. Akademie folgende Mittheilung:

Die Chemiker stimmen darin überein, dass durch die zweifach-kohlensauren Alkalien nicht zweifach-kohlensaure alkalische Erden im festen Zustande, sondern nur in Auflösungen erhalten werden können. Aber Boussingault giebt an, dass durch Fällung von Auflösungen von Chlorbaryum mit einer Auflösung von Urao eine anderthalbfach-kohlensaure Baryterde erhalten werden könne. Durch Kali-Bicarbonat konnte dasselbe aber nicht erhalten werden, wie auch die Versuche abgeändert wurden; es erzeugte sich immer nur einfach-kohlensaure Baryterde.

Eben so konnte unter ähnlichen Umständen aus Chlorcalciumauflösungen nur einfach-kohlensaure Kalkerde erhalten werden, aber nach langem Stehen von einer ganz krystallinischen Structur, welche die des natürlichen Kalkspaths ist.

---

Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

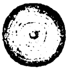


Fig. 5.



Fig. 6.

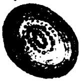


Fig. 7.

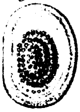


Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

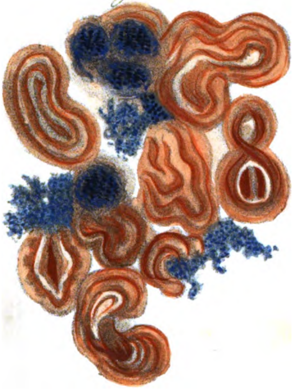


Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 13.



Fig. 14.



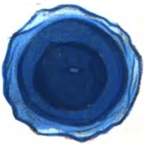
Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 17.





H. Kunsch lith.